



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

블록공중합체 나노구조에 의한 수직 배향
 TiO_2 나노월 제조 및 역구조 태양전지 응용

Perpendicularly Oriented TiO_2 Nanowalls by Block
Copolymer Nanostructures for Inverted Solar Cells

2013년 2월

서울대학교 대학원
화학부 고분자화학 전공
구 선 미

이학석사 학위논문

블록공중합체 나노구조에 의한 수직 배향
TiO₂ 나노월 제조 및 역구조 태양전지 응용

Perpendicularly Oriented TiO₂ Nanowalls by Block
Copolymer Nanostructures for Inverted Solar Cells

2013년 2월

서울대학교 대학원
화학부 고분자화학 전공
구 선 미

Perpendicularly Oriented TiO_2 Nanowalls by Block Copolymer Nanostructures for Inverted Solar Cells

지도교수 손 병 혁

이 논문을 이학석사학위논문으로 제출함

2013년 2월

서울대학교 대학원
화학부 고분자화학 전공
구 선 미

구선미의 석사학위논문을 인준함

2012년 12월

위 원 장 _____ 이 진 규 (인)

부 위 원 장 _____ 손 병 혁 (인)

위 원 _____ 남 좌 민 (인)

국문 초록

블록공중합체 나노구조에 의한 수직 배향 TiO_2 나노월 제조 및 역구조 태양전지 응용

서울대학교 대학원
화학부 고분자화학 전공
구 선 미

산화물 무기 반도체 물질인 티타늄다이옥사이드(titanium dioxide, TiO_2)는 그 반도체적 성질과 투명성, 안정성, 공정용이성 등의 장점으로 인해 유용한 무기 재료로서 지속적으로 연구되어 왔다. 이는 특정한 substrate 위에 박막의 형태로 적용됨으로써 유기발광다이오드, 태양전지, 센서 등 여러 광전기적 응용에 널리 사용되고 있다. 이러한 무기 반도체 물질의 기능을 원하는 대로 잘 구현하기 위해서는 그 박막의 interface를 나노 단위로 세밀하게 제어하는 것이 필요한데, 나노 단위의 공정은 대개 고비용, 공정 과정의 어려움, 대면적 제조의 어려움 등의 어려움이 따른다.

본 연구에서는 블록공중합체의 자기조립 특성을 기반으로 하여 대면적에 PS-*b*-PMMA 고분자 나노템플레이트를 구현하고, 이를 적용하여 2D의 나노월 구조를 갖는 TiO_2 전극을 ITO/glass 위에 제조하였다. 수직 배향된 고분자 나노구조를 얻기 위해 기관의 표면을 SAM 처리를 통해 중성화시켰다. 서로 다른 분자량을 갖는 PS-*b*-PMMA를 이용하고

고분자 용액의 농도를 조절함으로써 고분자 템플레이트의 구조를 제어하였다. 제조된 템플레이트에 졸-겔법을 이용하여 TiO_2 를 제조함으로써 구조가 제어된 TiO_2 나노윌 전극을 구현하였다. 이렇게 제조된 TiO_2 나노전극을 역구조 벌크-이종접합 태양전지에 적용하여, 잘 제어된 나노구조로부터 성능이 제어되고 크게 향상된 태양전지를 제조할 수 있었다.

.....

주요어: 블록공중합체, TiO_2 , 나노윌, 졸-겔, 태양전지

학 번: 2011-20284

목 차

초 록 (국문)	i
목 차	iii
그 립 목 차	iv

Chapter 1. 배경지식

1.1. 블록공중합체의 수직 배향 및 나노패터닝	2
1.2. 나노구조를 갖는 TiO_2	10
1.3. 태양전지	13
1.4. 참고문헌	21

Chapter 2. 블록공중합체 나노구조에 의한 수직 배향 TiO_2 나노월 제조 및 역구조 태양전지 응용

2.1. 서론	24
2.2. 실험방법	26
2.3. 결과 및 고찰	31
2.4. 결론	53
2.5. 참고문헌	55

초 록 (영문)	57
----------------	----

그 립 목 차

Chapter 1.

그림 1.1. 미세상으로 분리된 블록공중합체의 일반적인 형태: body centered cubic (bcc), packed spheres (BCC), hexagonally ordered cylinders (HEX), gyroid (Ia3d), hexagonally perforated layers (HPL), modulated lamella (MLAM), lamellae (LAM), cylindrical micelles (CYL) and spherical micelles (MIC) [Föster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.]

그림 1.2. 실험적으로 결정된 PS-*b*-PI 이중 블록공중합체의 상평형도 [Khandpur, A. K.; Föster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796.]

그림 1.3. 블록공중합체의 (A, B) 2D, (C, D) 1D, (E) 0D 나노구조와 수직배향. [Segalman, R. A. *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* **2005**, *48*, 191.]

그림 1.4. (a) SAM 모식도 (headgroup, back bone, endgroup) [Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151] (b) 알킬실록산의 자기조립 단분자막. [Chi, Y. S.; Kang, S. M.; Choi, I. S. *Polym. Sci. Technol.* **2006**, *17*, 172.]

그림 1.5. SAM 물질로 널리 쓰이는 분자들의 구조식.

(a) MPTS (3-(p-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane),

- (b) PETS (phenylethyltrichlorosilane),
- (c) OTS (octadecyltrichlorosilane).

그림 1.6. 졸-겔법의 메커니즘 모식도.

그림 1.7. (a) 태양전지의 구조 및 구동 원리와 (b) 이에 따른 에너지 다이어그램. [Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1131.]

그림 1.8. (a) donor-acceptor 계면의 다양한 구조들. 좌측부터 순서대로 bilayer, 벌크-이종접합, 나노구조. [Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1131.] (b) donor-acceptor의 계면에 따른 엑시톤의 분리 양상. [Wei, Q.; Hirota, K.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5080.]

그림 1.9. 태양전지의 전류밀도-전압 그래프.

그림 1.10. 벌크-이종접합 나노구조 태양전지의 이상적인 모식도.
[Takanezawa, K.; Hirota, K.; Wei, Q.-S.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7218.]

Chapter 2.

그림 2.1. ITO/glass 기판 위에 수직 배향된 블록공중합체 박막을 이용한 TiO_2 나노윌 제조 모식도

그림 2.2. 수직 판상형 구조의 고분자 나노템플레이트 SEM 이미지:
(a), (c) PS(80)-PMMA(80), 3 wt% 용액, (e) 4 wt% 용액;
(b), (d) PS(50)-PMMA(47), 3 wt% 용액, (f) 4 wt% 용액.

그림 2.3. 3 wt% 고분자 용액으로 제조된 수직 판상형 나노템플레이트로부터 유도한 TiO_2 나노윌의 top-view 및 cross-view SEM 이미지:
(a), (c) PS(80)-PMMA(80); (b), (d) PS(50)-PMMA(47).

그림 2.4. 4 wt% 고분자 용액으로 제조된 수직 판상형 나노템플레이트로부터 유도한 TiO_2 나노윌의 top-view 및 cross-view SEM 이미지:
(a), (c) PS(80)-PMMA(80); (b), (d) PS(50)-PMMA(47).

그림 2.5. 하소 후의 나노윌 TiO_2 와 상부층의 구조를 TTIP 졸 농도에 따라 관찰한 cross-view SEM 이미지. (Si 위에 제조.)
(a) 0.8 M, (b) 0.7 M, (c) 0.6 M.

그림 2.6. ITO기판 위에 제조한 TiO_2 의 XRD 패턴.

그림 2.7. PS-PMMA 템플레이트로부터 제조된 TiO_2 나노윌 전극을 이용하여 태양전지 소자를 제조하는 모식도.

그림 2.8. PS(50k)-PMMA(47k) 템플레이트로부터 제조된 TiO_2 나노윌 전극에 P3HT:PCBM을 코팅한 기판의 cross-view SEM 이미지.

그림 2.9. 다양한 크기의 TiO_2 나노윌 전극 위에 P3HT:PCBM을 코팅하고 150 °C에서 30분간 열처리한 기판의 (a) UV-Vis spectra 및 확대 이미지와 (b) PL spectra 및 확대 이미지. ‘ TiO_2 ’는 P3HT:PCBM을 코팅하지 않은 TiO_2 HBL/ITO/glass를 의미한다.

그림 2.10. P3HT:PCBM으로 구성된 벌크-이종접합 나노구조 태양전지의 에너지 다이어그램.

그림 2.11. 제조한 태양전지의 (a) I-V plots 및 (b) 성능 데이터.

Chapter 1.

배 경 지 식

1.1 블록공중합체의 수직 배향 및 나노패터닝

여러 물질들 중에서 일정량 이상의 큰 분자량을 갖는 분자로 이루어진 물질을 ‘고분자’라고 한다. 고분자는 분자의 크기가 매우 커졌다는 사실 하나만으로도 독특한 특성들을 나타낸다. 기본적으로 물질의 용액 혹은 melts 상태에서의 점도가 매우 증가하며, 부분적으로만 가지는 결정성(polycrystalline)으로 인해 단순한 녹는점 이외의 전이온도를 갖기도 하고, 고분자로 이루어진 물체에 가해주는 힘의 시간에 따라 다른 변형의 양상을 일으키기도 한다.

이러한 고분자 중에서도 서로 다른 단량체로 이루어진 단일중합체가 연결된 형태인 블록공중합체는, 적절한 공정을 통해 나노 구조를 제조할 수 있다는 점에서 지속적으로 각광받아왔다. 블록공중합체란 서로 다른 고분자의 양 끝이 묶인 것과 같아서, 각 블록의 물성이 서로 유의미하게 상반된다면, 충분한 에너지가 주어졌을 때 각 블록은 서로에게서 도망치려 하면서 미세상분리(microphase separation)를 일으킨다. 각 블록이 서로 반발하려는 성질을 뒤집어 생각하면, 각 분자들이 서로 같은 종류의 블록끼리 “자발적으로” 상호작용하려는 것처럼 나타나게 된다. 이를 블록공중합체의 자기조립(self-assembly) 성질이라 하며, 블록공중합체 각 블록의 분자량 비율에 따라서 박막 혹은 벌크 상태에서 구형, 실린더형, 자이로이드형, 라멜라형 등의 다양한 구조를 만든다.[1] (그림 1.1) 혹은 블록공중합체를 각 블록에 대한 용해도가 상이한 용매에 분산시키는 경우, 마이셀, 실린더형 마이셀 등의 또 다른 새로운 구조들을 형성하기도 한다.[2]

박막에서 블록공중합체를 다루는 경우에는 고분자 박막의 두께, 각 고분자 블록 간의 상호작용, 기판 혹은 고분자 위쪽 계면과의 상호작용 등에 따라서 나노구조의 형태, 크기, 배향 등이 달라지게 된다.[3-5] 이와 같이 자발적으로 구현되는 구조 형성은 상대적으로 손쉽게 대면적에서의

제조를 가능케 하기 때문에, 각종 박막 패터닝 등으로 유용하게 이용될 수 있다.[6]

일반적으로 블록공중합체 박막을 기판에 제조하게 되면 두 블록 중에서 기판이 더 선호하는 블록이 바닥으로 향하는 평행한 구조가 만들어지게 되는데, 이는 패터닝에 사용하기엔 무리가 있는 구조이다. 따라서 고분자 박막을 패터닝에 이용하려면, 1D(막대, 리본, 튜브) 및 2D(월(wall), 그루브) 나노구조의 경우 이를 수직 배향하는 것이 우선적으로 필요하다. (그림 1.3) 블록공중합체 나노구조가 기판에 수직하게 배향한다는 것은 분자 차원에서 보면 기판에 평행하게 누워있는 셈이다. 즉, 블록공중합체의 두 블록이 동일한 정도로 기판을 선호해야 형성되는 모습인데, 기판을 이러한 조건으로 만들기 위해서 하는 작업을 표면중성화(surface neutralization)라고 한다.

블록공중합체의 수직 배향을 위한 표면중성화를 하는 방법으로 다양한 방법이 제안되었다. 가장 쉽게 생각할 수 있는 것은 수직 배향 시킬 고분자와 동일한 성분의 성질을 갖도록 표면을 개질하는 것일 것이다. 이에 따라 블록공중합체와 동일한 단량체로 이루어진 랜덤공중합체를 이용, 기판에 얇은 중성층 박막을 흡착시킨 연구가 보고되었다.[7-8] 이는 랜덤공중합체에 OH 작용기를 형성시켜 기판인 실리콘 표면에 흡착될 수 있도록 한 방법이다. 랜덤공중합체는 표면이 무질서하게 이루어져 있기 때문에 블록공중합체의 두 블록과 평균적으로 동등한 상호작용을 하게 되어 수직 배향을 유도한다. 이러한 방법은 실리콘 기판에밖에 적용되지 않는 단점이 있어, 다른 다양한 기판에 적용할 수 있는 가교결합 단위(crosslinkable unit)가 포함된 랜덤공중합체를 이용한 방법이 제안되기도 하였다. [9-10]

랜덤공중합체를 이용하는 것 이외의 방법으로 자기조립단분자막(self-assembled monolayer, SAM) 방법이 제안되었다. (그림 1.4(a)) 자기조립단분자막이란 고체의 표면에 자발적인 반응으로 단분자막이 흡착되는 것을 말한다. 이는 별다른 장비 없이 SAM 용액에 고체를 담금으

로써 쉽게 형성시킬 수 있어 대면적에 적용 가능하며, 기판의 표면과 SAM 분자가 화학적 결합인 공유결합으로 이루어져 있어 개질된 표면이 손상에 강하다. 그림 1.4(a)에 있는 모식도처럼, SAM은 head group이 기판의 반응 site에 공유결합으로 촘촘히 흡착되면서 backbone이 나란히 정렬되고 end group의 성질로 표면이 개질된다. SAM 분자의 end group에 별다른 반응기가 없는 이상, SAM 분자가 표면에 흡착되면 그 위로 흡착될 작용기가 없어 오직 단분자막만이 형성되는 것이다. 만일 특정한 반응기를 붙여주게 되면 또 다른 표면 특성을 개질할 수 있으며 이로 인해 다양한 응용으로의 가능성이 열리게 된다.

그림 1.4(b)는 알킬실록산 계열로 이루어진 SAM 모식도이다. 알킬실록산 중에 널리 쓰이는 물질로 MPTS (3-(p-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane), PETS(phenylethyltrichlorosilane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 등이 있으며[11-13], 이들의 구조식은 그림 1.5와 같다.

SAM으로 어떤 분자를 사용하느냐에 따라서 SAM 반응의 시간 등 조건을 조절할 수 있고, 더불어 형성된 표면의 습윤성 등을 다양하게 조절할 수 있다. 이렇게 SAM으로 조절한 표면에 블록공중합체를 코팅함으로써 블록공중합체의 수직 배향을 유도해낼 수 있다.[11]

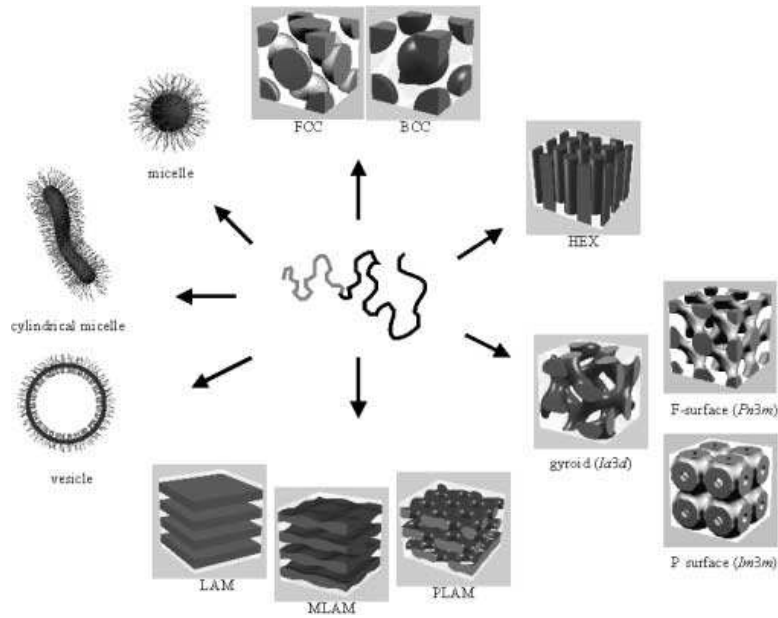


그림 1.1. 미세상으로 분리된 블록공중합체의 일반적인 형태: body centered cubic (bcc), packed spheres (BCC), hexagonally ordered cylinders (HEX), gyroid ($Ia3d$), hexagonally perforated layers (HPL), modulated lamella (MLAM), lamellae (LAM), cylindrical micelles (CYL) and spherical micelles (MIC) [Föster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* 1998, 10, 195.]

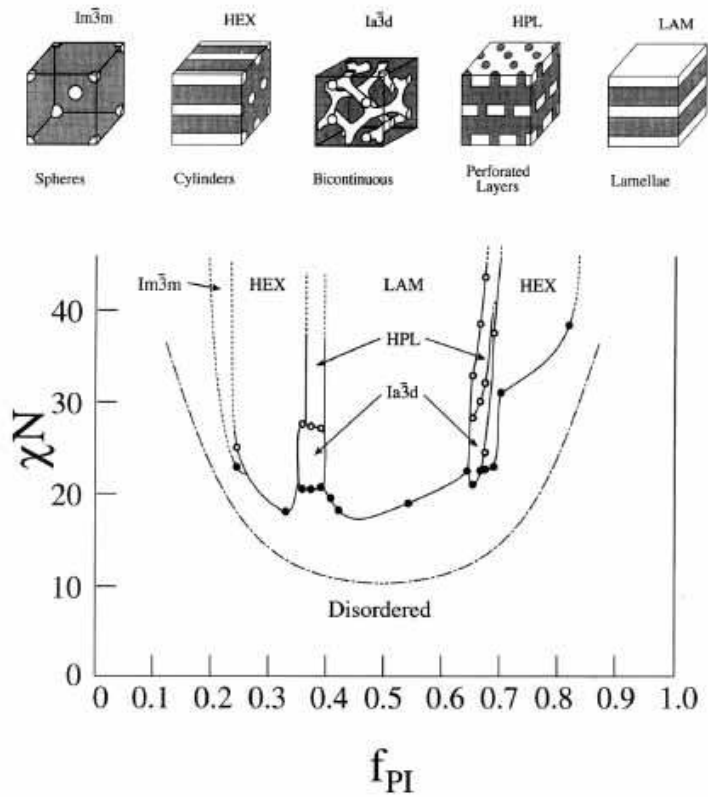


그림 1.2. 실험적으로 결정된 PS-*b*-PI 이중 블록공중합체의 상평형도
 [Khandpur, A. K.; Föster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.;
 Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K.
Macromolecules **1995**, *28*, 8796.]

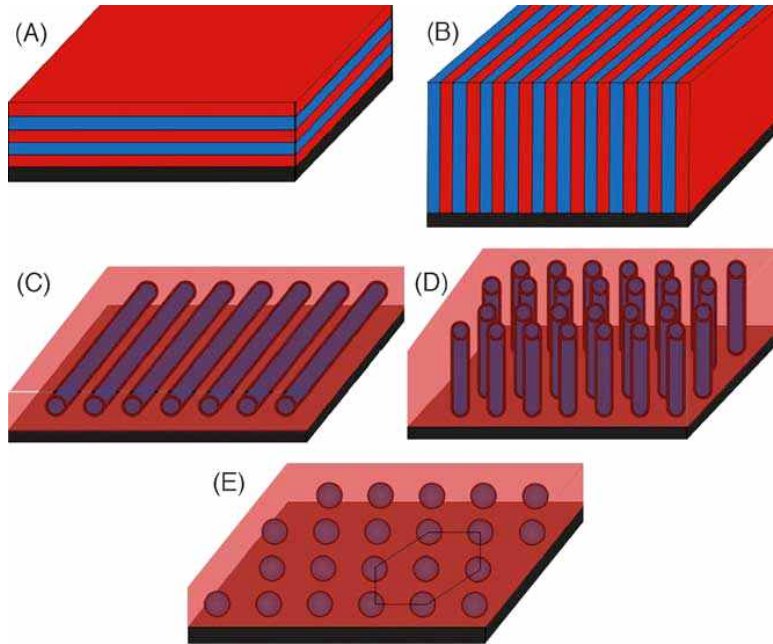
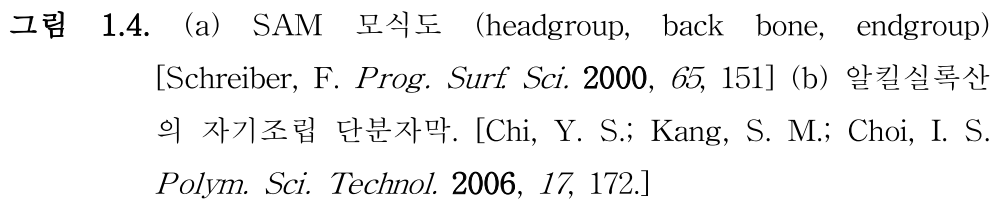


그림 1.3. 블록공중합체의 (A, B) 2D, (C, D) 1D, (E) 0D 나노구조와 수
직배향. [Segalman, R. A. *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* 2005,
48, 191.]



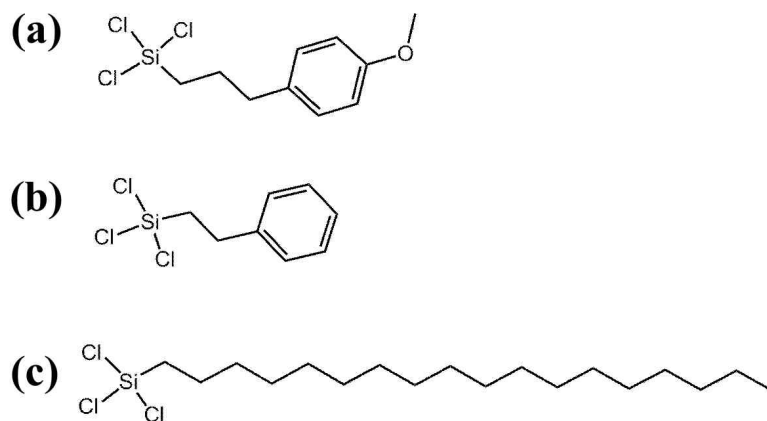


그림 1.5. SAM 물질로 널리 쓰이는 분자들의 구조식.

- (a) MPTS (3-(p-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane),
- (b) PETS (phenylethyltrichlorosilane),
- (c) OTS (octadecyltrichlorosilane).

1.2 나노구조를 갖는 TiO_2

산화물 무기 반도체 물질인 티타늄다이옥사이드(titanium dioxide, TiO_2)는 그 반도체적 성질과 높은 굴절률, 투명성, 안정성, 공정용이성 등의 장점으로 인해 유용한 무기 재료로서 지속적으로 연구되어 왔다. 이는 박막, 파우더 등 다양한 형태로 이용되고 있으며 유기발광다이오드[14], 염료감응태양전지(DSSC)[15], 메모리소자[16], 센서[17], 광촉매[18] 등 여러 광전기적 응용에 널리 사용되고 있다.

TiO_2 는 세 가지의 결정 구조를 가지며, 이는 anatase, rutile, brookite 이다. 이 결정 구조들은 대개 열처리를 통해 얻을 수 있으며, 서로 다른 반도체 밴드갭을 가져 여러 가지 목적으로 사용할 수 있다. 현재까지 재료로서 가장 유용하게 쓰이는 것으로 알려진 것은 anatase인데, rutile도 anatase보다 좋은 화학적 안정성과 더 높은 굴절률을 가져 재료로서의 잠재성이 뛰어나다. 이에 대해 꾸준히 연구가 이루어져 DSSC에서 anatase와 대등하게 사용되는 등 TiO_2 의 사용 범위가 다른 결정구조로 까지 확대되고 있다.[19]

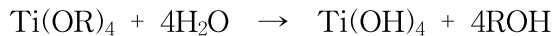
이러한 TiO_2 를 제조하는 방법이 많이 다양하게 보고되었으며, 대표적으로 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 원자층증착법(Atomic Layer Deposition, ALD), 졸-겔법(sol-gel method), 수열합성법(hydrothermal growth) 등이 있다. 여기서는 졸-겔법에 대해서만 간략하게 다루기로 한다.

졸-겔법은 용액 상태로 존재하는 금속의 유.무기화합물로 이루어진 전구체(precursor), 즉 졸(sol)로부터 가수분해와 축합반응을 거쳐 경화된 상태인 겔(gel)을 얻는 방법이다. 겔화된 금속화합물은 용매의 건조 및 하소(calcination) 과정을 거쳐서 원하는 특정한 결정 구조로 결정화시킬 수 있다. 이러한 제조 과정의 모식도를 그림 1.6에서 볼 수 있다. 졸-겔법은 화학기상증착법 등에 비하여 상대적으로 저온에서 수행할 수 있으

며 부촉매 등을 통한 반응성 조절이 가능하고 또 저비용으로 제조가 가능하다는 장점이 있다.

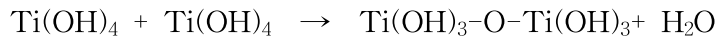
TiO₂ 졸-겔 반응의 가수분해와 축합반응을 간략하게 나타내자면 다음과 같은 화학반응식을 제시할 수 있다.

· 가수분해 (Hydrolysis)

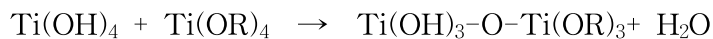


· 축합반응 (Condensation)

- 물 생성 축합반응 (water condensation)



- 알콜 생성 축합반응 (alcohol condensation)



이처럼 다양한 방식으로 제조할 수 있는 TiO₂의 응용에서, 그 성능을 향상시키기 위해 나노구조를 도입하는 것이 많이 연구되고 있다. 나노구조를 갖게 되는 경우 TiO₂의 표면적이 매우 넓어지게 되어 TiO₂ 표면에서 일어나는 화학 반응의 양이 매우 많아지게 되어 디바이스의 성능이 비약적으로 상승하게 된다. 또한 나노구조를 도입하면서 그 나노구조 자체를 제어함에 따라 디바이스의 성능을 제어할 수 있다는 것도 큰 장점이 된다.

나노구조를 갖는 TiO₂로 튜브 모양, 막대 모양 등의 간단한 구조를 넘어서 꽃 모양 등 복잡한 나노구조까지 제조되고 있다.[20] 또한 나노기공이 불규칙적으로 분포되어 있는 메조포러스 구조등도 넓은 표면적을 가져 지속적으로 연구되고 있다.[21]

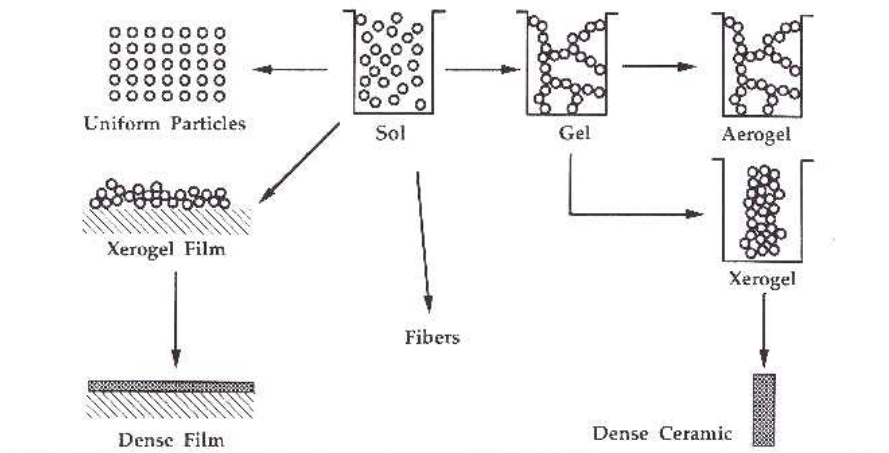


그림 1.6. 졸-겔법의 메커니즘 모식도.

1.3 태양전지

이전부터 석탄 에너지의 고갈에 대한 지속적인 정보가 이루어져 왔고, 이에 따라 새로운 대체 에너지의 개발 또한 오랜 관심사였다. 수력발전, 풍력발전, 원자력발전 등 다양한 대체 방법들이 개발되고 사용되어 왔지만, 지구에 항상 쏟아져 내리는 태양에너지를 어떻게 이용할 것인가 하는 것은 항상 주목받아온 분야였다. 이러한 주목에 따라 태양전지는 지속적으로 연구되어 왔다.

태양전지의 기본 구동 원리 및 에너지 다이어그램을 그림 1.7에 실었다. 투명한 anode의 상부층 방향으로 빛이 들어오면, p-type의 전자주개 물질(donor)이 그 물질 고유의 밴드갭보다 큰 빛에너지를 흡수하여 전자(electron)-정공(hole)의 쌍인 엑시톤(exciton)을 형성한다. 이렇게 형성된 엑시톤은 donor층에서 확산에 의해 돌아다니다가, acceptor와의 계면인 p-n 접합면에서 두 물질의 포텐셜의 차에 의해 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 각자가 선호하는 방향인 acceptor 쪽과 donor 쪽으로 각각 이동하여 모이게 되고, 이렇게 이동한 전자와 정공이 외부 부하에 의해 도선으로 흘러 전류를 형성한다.[22] 여기에 더 좋은 성능을 위해 추가적으로 정공저지층(hole blocking layer, HBL) 또는 전자저지층(electron blocking layer, EBL) 등을 중간층으로 삽입하기도 한다.

태양전지는 기본적으로 실리콘 등 반도체를 기반으로 한 무기 태양전지가 가장 선발적으로 연구되었고, 효율 또한 이미 20%를 넘어서 있다.[23] 하지만 이러한 무기 태양전지는 기본적으로 재료와 제조공정의 비용이 비싸며, 유연 기판 위에는 적용이 불가능하다는 단점이 있어 최근의 개발 추세에는 어려움을 내비쳐 왔다. 이러한 단점을 보완하는 방법으로 donor와 acceptor가 유기물로 이루어진 유기 태양전지(organic photovoltaics, OPV)가 연구되어 왔다. 유기 태양전지는 대개 전도성 고분자를 donor로 하고 풀러렌 유도체 등을 acceptor로 한다. 유기 태양전

지는 상기한 단점을 보완하는, 저비용과 유연 기판으로의 적용 가능성을 가지고 있다. 아직까지 안정성과 효율 개선이라는 지속적인 과제가 남아 있는 상황이다.

유기태양전지의 안정성을 향상시키기 위해서 기존의 정구조가 아닌 역구조(inverted-type) 태양전지가 도입되었다. 정구조 유기 태양전지는 대개 일함수가 낮은 Al, Ca 등의 금속을 ITO 반대편의 cathode로 사용한다. 하지만 이러한 금속들은 일함수가 낮아서 공기 중에서 반응성이 높고 이는 유기 태양전지의 빠른 변성을 야기한다. 또한, 이는 뒤에서 다시 논하겠지만, 전도성 고분자와 풀러렌 유도체를 벌크-이종접합으로 제조한 태양전지의 경우, acceptor인 풀러렌 유도체가 빛이 입사되는 투명 전극 쪽인 상부층으로 쏠리는 현상이 발생한다.[24] 이는 태양전지 제조 시에는 투명전극인 상부층을 아래로 놓고 반대로 층을 쌓아나가기 때문이다. 정구조 태양전지의 경우 acceptor가 하부층인 금속 전극 쪽에 위치해야 하는 점을 생각하면, 이것이 상당한 전지 성능의 손실을 가져올 것을 예상할 수 있다. 당장은 역구조가 정구조에 비해 전지 효율이 한참 모자라지만, 이러한 종합적인 측면에서 역구조 태양전지는 장기적인 관점에서 지속적으로 연구되어야 할 가치가 있다.

유기태양전지의 효율 개선 측면에서는 활성층의 donor-acceptor 계면에 관하여 bilayer가 아닌 나노구조 내지 벌크-이종접합 태양전지가 연구되었다.(그림 1.8(a)) 벌크-이종접합이란 donor와 acceptor가 한꺼번에 혼합되어 적절하게 상분리가 일어난 상태로 제조된 단일막을 말한다. 일반적으로 donor와 acceptor 층이 따로 접합된 bilayer 구조는 제조가 간편하지만, 계면의 면적이 적어 엑시톤이 분리될 확률이 상대적으로 낮다. 또한 엑시톤은 그 자체의 확산만으로 이동하기 때문에 확산거리가 10-20 nm로 매우 작아서, 엑시톤이 생성된 donor의 위치로부터 아주 짧은 거리 안에서 acceptor 계면을 만나야 한다. 하지만 bilayer 구조의 경우에는 접합된 계면으로부터 엑시톤 확산 거리까지 안에 있는 donor만이 유효하게 되어, 많은 엑시톤의 손실을 야기한다. 이러한 점을 개선하

는 데에 나노구조 및 벌크-이종접합 구조는 매우 효율적이며, 좀 더 세밀한 크기의 계면을 형성한다는 차원에서 벌크-이종접합 구조는 더 높은 전지 성능을 이끌어낸다. 이와 같은 내용을 그림 1.8(b)에서 표현하고 있다.

태양전지의 성능을 나타내는 지표로 쓰일 수 있는 값들로 short-circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF) 등이 있다. Short-circuit current (J_{sc})는 회로에 외부 부하가 없을 때 빛을 받아 나타내는 역방향으로의 음의 전류밀도를 나타내는데, 대략적으로 흡광으로 생성된 전자와 정공이 얼마나 효율적으로 전지 외부로 전달되는지를 나타내는 지표이다. 여기서 전지 외부로 전달되지 못한 전자와 정공의 양은 활성층에서의 엑시톤의 손실 뿐만 아니라 활성층을 빠져나와 전달되는 중에 손실된 양도 함께 포함된다. 일반적으로 J_{sc} 를 증가시키기 위해서는 입사되는 태양광의 반사를 최대한 막아주어야 한다. 따라서 태양광의 전 영역에 걸친 파장을 흡수할수록 좋은데, 그러려면 donor 물질의 밴드갭이 작을수록 유리하게 된다. 하지만 밴드갭의 감소는 아래에서 설명할 것처럼 V_{oc} 의 감소도 함께 초래하게 되므로中间的 적절한 절충점을 찾는 것이 중요한 것이다.

Open-circuit voltage (V_{oc})는 단어 그대로, 회로가 개방된 상태에서 빛을 받아 형성되는 전지의 양단에 걸친 전위차이다. 일반적으로 태양전지에서 얻을 수 있는 최대 V_{oc} 값은 donor와 acceptor 물질의 일함수값의 차로부터 얻어진다. 따라서 밴드갭이 큰 물질을 재료로 사용함으로써 높은 V_{oc} 값을 얻을 수 있게 된다. 하지만 앞서 언급한 것처럼 밴드갭이 커지면 흡수할 수 있는 파장영역이 줄어들어 입사되는 태양광의 양이 줄어들게 된다.

Fill factor (FF)는 위의 조건에 따라 계산되는 최적의 지점에 따라서 얻어지는 지표이다. FF는 최대 전력점에서의 전류밀도와 전압 값의 곱($=V_{max} \times J_{max}$)을 V_{oc} 와 J_{sc} 의 곱으로 나눈 값이다. 따라서 fill factor는 빛이 가해질 때 J-V 곡선이 얼마나 사각형에 가까운지를 보여주는 척도

가 된다. 태양전지의 효율(power conversion efficiency, PCE, η)은 전지에 의해 생산된 최대 전력과 입사광 에너지 사이의 비율이다.

$$FF = \frac{V_{\max} \times I_{\max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{\max} \times I_{\max} \times 100}{P_{inj}}$$

이렇게 전지의 성능을 높이고 엑시톤의 분리를 최대로 늘린 상황에서, 더욱 태양전지의 효율을 증대시킬 수 있는 방법으로 정공저지층이나 전자저지층과의 접합 부분의 표면적을 늘리는 것을 제시할 수 있다. 이는 엑시톤의 분리를 생각한 때와 마찬가지로, 접합 부분의 표면적을 늘림으로써 acceptor층의 중간에서 손실되는 전자의 양을 줄이려는 시도이다.

그림 1.10은 이러한 구조를 잘 나타내주는 도식이다. 이러한 구조를 역기둥 구조를 갖는 중간층을 제조하여 벌크-이종접합 태양전지를 제조한 연구들이 실제로 보고되었다.[25-26] 이에 따르면, 나노구조가 있음으로써 전지의 효율이 상승하였다. 이처럼 나노구조를 가져 넓은 계면을 형성한 벌크-이종접합 태양전지를 통해 더욱 성능이 좋은 태양전지를 구현할 것으로 기대된다.

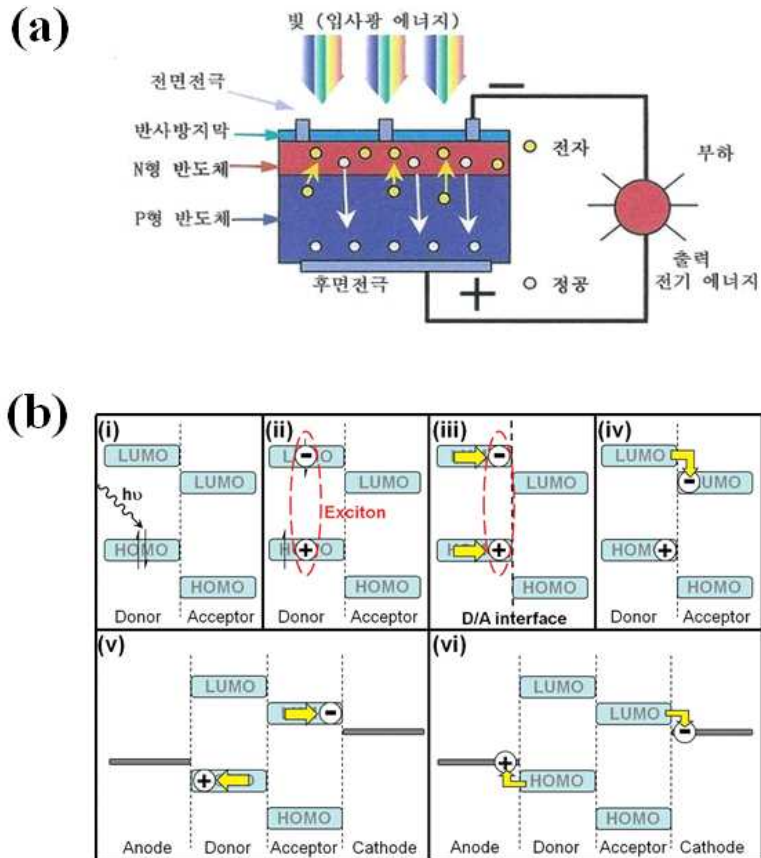


그림 1.7. (a) 태양전지의 구조 및 구동 원리와 (b) 이에 따른 에너지 다이어그램. [Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1131.]

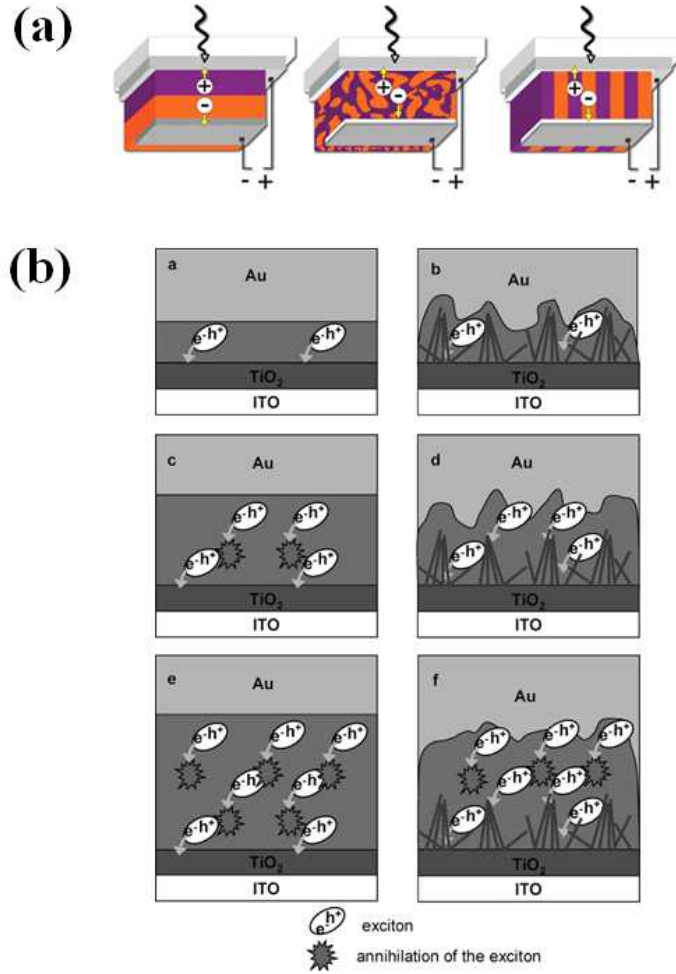


그림 1.8. (a) donor-acceptor 계면의 다양한 구조들. 좌측부터 순서대로 bilayer, 벌크-이종접합, 나노구조. [Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1131.] (b) donor-acceptor의 계면에 따른 엑시톤의 분리 양상. [Wei, Q.; Hirota, K.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5080.]

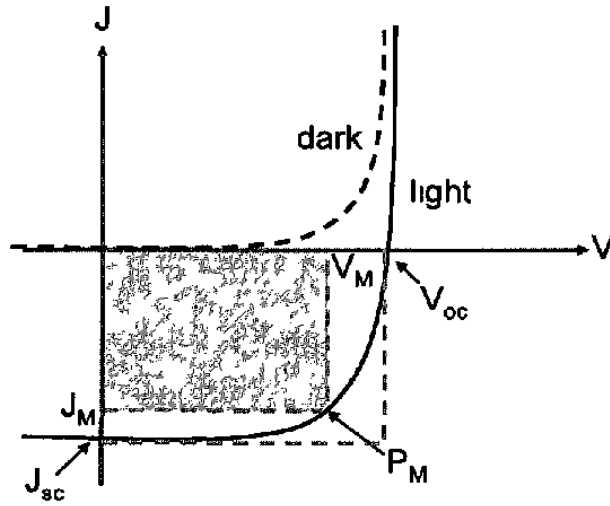


그림 1.9. 태양전지의 전류밀도-전압 그래프.

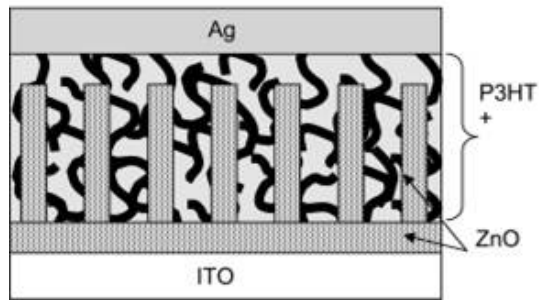


그림 1.10. 벌크-이종접합 나노구조 태양전지의 이상적인 모식도.
 [Takanezawa, K.; Hirota, K.; Wei, Q.-S.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 7218.]

1.4 참고문헌

- [1] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- [2] Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V.; Perez, L. R.; Battaglia, G. *Nano Today* **2008**, *3*, 38.
- [3] Fasolka, M. J.; Mayes, A. M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323.
- [4] Krausch, G.; Magerle, R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1579.
- [5] Knoll, A.; Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Krausch, G.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Mgerle, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 035501.
- [6] Hamley, I. W. *Nanotechnology* **2003**, *14*, R39.
- [7] Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Science* **1997**, *275*, 1458.
- [8] Huang, E.; Russell, T. P.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Hawker, C. J.; Mays, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7641.
- [9] Ryu, D. Y.; Shin, K.; Drockenmuller, E.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Science* **2005**, *308*, 236.
- [10] Sakellariou, G.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Mays, J. W.; Baskaran, D. *Polymer* **2009**, *50*, 6202.
- [11] Sohn, B. H.; Yun, S. H. *Polymer* **2002**, *43*, 2507.
- [12] Huang, E.; Mansky, P.; Rusell, T. P.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Hawker, C. J.; Mayer, J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 80.
- [13] Peters, R. D.; Yang, X. M.; Kim, T. K.; Sohn, B. H.; Nealey, P. F. *Langmuir* **2000**, *16*, 4625.
- [14] Nakano, M.; Fukumura, T.; Toyosaki, H.; Ueno, K.; Kawasaki,

- M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 1276.
- [15] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [16] Jeong, H. Y.; Kim, Y. I.; Lee, J. Y.; Choi, S.-Y. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 115203.
- [17] Mor, G. K. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 628.
- [18] Sunada, K.; Kikuchi, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 726.
- [19] Liu, B.; Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985.
- [20] Sinha, A. K.; Jana, S.; Pande, S.; Sarkar, S.; Pradhan, M.; Basu, M.; Saha, S.; Pal, A.; Pal, T. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 1210.
- [21] Lee, K.-H.; Song, S.-W. *Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3697.
- [22] Gratzel, M. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2007**, *365*, 993.
- [23] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *22*, 12.
- [24] de Villers, B. T.; Tassone, C. J.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18978.
- [25] Yu, B.-Y.; Tsai, A.; Tsai, S.-P.; Wong, K.-T.; Yang, Y.; Chu, C.-W.; Shyue, J.-J. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 255202.
- [26] Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 152111.

Chapter 2.

블록공중합체 나노구조에 의한 수직 배향 TiO_2
나노윌 제조 및 역구조 태양전지 응용

2.1. 서론

적절한 밴드갭, 높은 굴절률 등을 가져 다양한 재료로 활용이 가능한 금속산화물의 나노구조를 제어하는 것은 지속적으로 강조되어 온 일이다. 최근까지 대부분의 나노구조에 대한 연구는 0D인 점, 입자, 혹은 1D인 막대, 튜브 등에 집중되어 있었는데, 특히나 잘 정렬된 AAO의 이용 혹은 anodizing 등을 이용하면 잘 정렬된 위의 나노구조를 상대적으로 용이하게 얻을 수 있었다.[1-2]

2D인 나노월 구조를 제조하는 것의 경우 0D와 1D 물질에 비해 상대적으로 연구가 많이 진행되지 않은 편이다. 이는 나노월을 수직으로 높게 세울 만큼 높은 구조유도를 도입하는 것 자체가 어려웠기 때문이다.

그럼에도 불구하고, 나노월 구조를 제조하는 연구들이 금속산화물 이외에도 다양한 물질들에 아울러 연구되어 왔다. CVD 공정을 통하여 anatase형의 TiO_2 나노월을 제조한 것이 보고된 바 있었고[3], 리튬 이온 전지에도 사용될 수 있는 NiO 나노월의 제조가 plasma-assisted oxidation method를 통해 제조되었다.[4] 이렇게 제조된 나노월들은 공정 조건이 harsh하기도 하며 나노월이라고 보기엔 상당히 무질서하게 자라나는 형상이 관찰되어 구조가 잘 제어되지 않았다는 단점이 있다. 한편 E-beam 리소그래피를 이용하여 나노월 구조를 패터닝한 몰드를 이용해 일렬로 정렬된 PMMA 나노월을 제조하거나[5] 포토리소그래피를 이용해 역시 일렬로 정렬된 rutile형 TiO_2 나노그루브를 제조한 것 등이 보고되었는데[6], 이들은 나노월 구조 자체는 잘 제어될 수 있으나 공정용이성 및 비용 면에서 약점을 갖는다.

최근 수평으로 배향된 블록공중합체 실린더를 이용하여 월 구조와 유사한 실리콘 나노트렌치를 식각하는 방법이 보고되었다.[7] 이는 비록 템플레이트로 사용한 실린더 나노구조의 높이가 작지만, 뛰어난 식각 선택성을 가진 건식 에칭을 통해 템플레이트에 비해 상대적으로 높은 실리콘

유사 나노월 구조를 형성할 수 있었다. 하지만 TiO_2 를 이 정도로 잘 정렬된 나노월로 제조한 것에 대해서는 별다른 보고가 없는 상황이다. 또한, 여기에 수평 배향된 실린더 구조가 아닌 수직 배향된 라멜라 구조를 적용한다면 높게 세워진 TiO_2 나노월을 저비용으로 대면적에 손쉽게 제조할 수 있을 것으로 여겨진다.

본 연구에서는 잘 정렬된 TiO_2 나노월을 제조하기 위해 라멜라 형상을 갖는 블록공중합체 템플레이트를 제조하여 도입하였다. 기관에 대해 PS-*b*-PMMA를 수직으로 배향하고 PMMA를 선택적으로 제거함으로써 수직 판상형의 고분자 나노템플레이트를 제조하였다. 이렇게 제조한 나노템플레이트에 졸-겔법을 적용하여 템플레이트에 맞게 TiO_2 나노월을 도입하였으며, 이는 PS-*b*-PMMA의 분자량 및 용액 농도를 조절함으로써 손쉽게 제어되었다.

그리고 이렇게 제조된 TiO_2 나노월을 이용하여 벌크-이종접합 태양전지에 적용해 보았다. 다양한 크기의 나노구조를 갖는 TiO_2 전극을 이용하여, 정공저지층의 나노구조에 따른 태양전지의 효율 변화를 관찰하였다. 이를 통해 구조가 잘 제어된 TiO_2 나노월의 광전기적 응용가능성을 확인하였다.

2. 2. 실험 방법

2.2.1. 고분자 나노템플레이트의 제조

태양전지 측정을 위한 패터닝이 되어 있는 2.1 cm x 2.5 cm 크기의 Indium tin oxide(ITO)/glass ($15\sim 20\ \Omega/\text{cm}^2$, 프리엠텍) 기판을 준비하였다. 이 기판들은 isopropanol (IPA), acetone, methanol에 각각 10분, 20분, 10분씩 초음파 처리를 하여 세척하였고, 마지막으로 methanol로 깨끗이 헹구어 질소 가스로 건조하였다.

이렇게 깨끗이 씻은 ITO 기판 위에 태양 전지 소자의 hole blocking layer의 역할을 할 TiO_2 박막을 코팅하였다. TiO_2 의 제조 방법으로는 졸-겔 방법을 사용하였고, 전구체로 Titanium isopropoxide (TTIP, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. TTIP, IPA, HCl 수용액을 순서대로 혼합하여 약 0.9 M의 TTIP 졸 용액을 제조하였고 이를 1시간가량 교반하여 기판의 세척 직후에 즉시 사용할 수 있도록 하였다. ITO 기판을 졸 용액에 10 mm/min의 인출속도로 딥코팅하고 건조하여 약 40 nm의 균일한 TiO_2 겔 박막을 제조하였다. TiO_2 를 anatase형으로 결정화시키기 위해 기판을 furnace에 투입하여 1시간동안 500 °C까지 온도를 올린 후 30분간 유지시켰고, 이를 즉시 실온으로 꺼내어 식혔다.

고분자 나노구조의 수직 배향을 위해 TiO_2 표면에 SAM 처리를 함으로써 TiO_2 표면을 중성화시켰다. 0.1 vol%의 octadecyltrichlorosilane (OTS) 용액을 anhydrous toluene에 제조하여 충분히 섞어준 후, 기판을 용액에 10분간 담가 SAM의 단일막으로 표면을 포화시켰다. 그리고 여분의 OTS를 제거하기 위해 ethanol로 기판을 헹구어준 후 질소를 불어 건조하였다. 기판 표면의 중성화된 접촉각을 얻기 위해 공기 중에서 자외선 램프(325 nm, 15 W)에 일정 시간 노출시켰다.

나노윌 템플레이트를 만들기 위한 고분자로는

polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA, *Polymer Source, Inc.*)를 사용하였다. 사용한 PS-*b*-PMMA의 종류는 PS(80k)-PMMA(80k), PS(50k)-PMMA(47k)이며, 모두 1.09의 동일한 PDI를 가졌다. 각각의 고분자에 대하여 toluene에 녹여 3 wt%, 4 wt% 두 가지 농도의 고분자 용액을 만들어 1시간 이상 교반시켰다. 제조된 용액을 중성화된 TiO₂/ITO/glass 기판 위에 4000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 고분자 박막이 코팅된 기판을 진공 오븐에 투입하여 기판에 남은 용매를 80 °C에서 2시간 이상 건조시켰고, 바로 230 °C로 온도를 올려 2시간 동안 열처리하였다. 열처리 직후 바로 상온으로 꺼내어 식혀 미세상분리되어 수직 배향을 갖는 고분자 박막을 형성하였다.

나노템플레이트로 사용하려는 목적을 위하여 수직 배향된 고분자 박막에서 PS만을 남기고 PMMA를 선택적으로 제거하였다. 기판을 진공 상태에서 3시간동안 자외선(325 nm, 15 W) 처리하여 PMMA를 monomer (혹은 oligomer)로 잘게 쪼갬다. 자외선 처리가 끝난 기판은 아세트산에 2시간 동안 침지시켜 MMA 부분을 녹여내었고, 이 기판을 DI water로 헹구어 질소 가스로 건조시켜 수직 배향된 PS 나노월 템플레이트를 완성하였다.

2.2.2. 고분자 템플레이트를 이용한 TiO₂ 나노월 제조

TiO₂ 코팅에 앞서, 위에서 제조한 고분자 나노월 템플레이트를 약하게 산소 플라즈마 처리해 주었다(80 W, 3 sec). 앞에서 사용한 0.9 M TTIP 졸 용액에서 TTIP와 HCl을 8/9로 줄인 TTIP 졸 용액(0.8 M 가량)을 제조하였고, 플라즈마 처리한 기판을 즉시 딥코팅하였다. 딥코팅으로 인해 위에 잔존하게 되는 TiO₂ 상부층은 CF₄ reactive ion etching (RIE) (200 W RF power, 0.02 Torr and 10 sccm for 65 sec)을 통해 제거하였다. 이후 CF₄ 에칭으로 인한 fluoride 잔여물의 제거, TiO₂ 나노월의 결정성 획득, 그리고 PS 나노템플레이트 제거를 동시에 수행하기

위해, 기판을 furnace에 투입하여 1시간동안 500 °C까지 올리고, 이를 30 분간 유지하여 기판을 하소(calcination)하였다. 열처리가 끝난 기판은 즉시 상온으로 꺼내어 식혀주었다.

2.2.3. TiO₂ 나노월을 이용한 벌크이종접합 유기태양전지 제조

앞서 제조한 나노구조 TiO₂/ITO/glass 기판을 유기태양전지의 좋은 hole blocking layer로 이용하여 태양전지 소자를 제조하였다. 활성층으로 사용될 유기층으로 poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Rieke Metals, Inc)와 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM, 나노 게터스)을 사용하였다. 1:1의 질량비로 P3HT와 PCBM을 함께 넣고 dichlorobenzene (DCB)으로 녹여 총 4 wt%의 용액을 제조하였다. 제조한 용액은 60 °C에서 하루밤 교반시켜 용질이 충분히 녹을 수 있게 하였다. 잘 섞인 P3HT:PCBM 용액을 PTFE. 멤브레인 (pore size 0.2 μm)을 이용해 한 번 여과해 주었고, 이 용액을 기판 위에 2000 rpm으로 60초 스핀코팅 하였다.

여기에 태양전지의 중간층으로서 적절한 밴드 레벨을 갖는 MoO₃를 5 nm 증착하였고, 그 위에 Au 전극을 50 nm 진공에서 증착하였다. 그리고 마지막으로 150 °C에서 30분간 post-annealing 해 주었다.

이러한 모든 과정은 글러브 박스 안에서 진행되었다.

2.2.4. 바이레이어 구조의 벌크이종접합 유기태양전지 제조 (레퍼런스 용)

앞과 마찬가지로 40 nm 가량의 결정화된 TiO₂ 박막을 제조한 기판에, TiO₂ 나노월을 제조할 때와 동일한 레시피의 0.8 M TTIP 졸을 딥코팅하였다. 이후 동일한 하소 과정을 거쳤으며, 활성층 제조부터의 과정은 TiO₂ 나노월을 이용한 태양전지 제조와 동일하였다.

2.2.5. 구조 분석을 위한 실리콘 기판 위 나노템플레이트 제조

몇 가지의 경우에는 나노템플레이트를 이용한 나노구조 분석을 위해 ITO 기판이 아닌 실리콘 기판 위에 나노구조 도입을 수행하였다. 표면에 SiO_2 가 존재하는 Si 기판을 황산과 과산화수소의 7:3 부피비 용액에 담가 피라냐 처리 하였고 DI water로 세척하였다. 0.1 vol%의 phenylethyltrichlorosilane (PETS, Sigma-Aldrich)을 toluene에 섞어 제조한 용액에 기판을 2시간 담가 두어 SAM처리하였다. 이후 에탄올로 세척하여 남은 PETS를 제거하였다. 이후로는 ITO 기판에서와 동일한 방법으로 고분자 박막을 제조하여 실리콘 기판 위의 고분자 나노윌 템플레이트를 얻었다.

2.2.6. 분석

고분자 템플레이트와 TiO_2 나노윌의 구조는 주로 FE-SEM (a Hitachi S-4800 with a field emission source at 1 KV)으로 분석하였다. 필요한 경우 시편 표면에 Pt로 스퍼터링을 하여 사용하였다. 그리고 TiO_2 의 결정성을 확인하기 위해 X선 회절법(PANalytical X' Pert PRO with Cu K α radiation operating at 40 kV, 30 mA)으로 분석하였다.

벌크이종접합 유기태양전지의 특성과 효율은 I-V 특성 측정을 통해 분석하였다. 이는 광원으로부터 나온 백색광을 전지 소자에 비추는 상태에서 소자 양단에 전압을 걸어서 이에 따라 발생하는 전류를 측정하는 방법으로 수행하였다. 측정 장비는 소자 부착 장치, 광원, 측정 장치 그리고 컴퓨터 인터페이스로 구성되어 있다. 광원으로는 Xenon lamp (300 W, Muller)를 사용하였고 1.5AM (100 mW/cm^2)의 빛 세기를 적용하였다. 셀 하나의 측정 면적은 $0.14 \text{ cm} \times 0.14 \text{ cm}$ 로 0.0196 cm^2 였다. 측정 장치는 KEITHLEY 236 DC source meter를 사용하였고, GPIB 인터페

이스 카드를 통해 컴퓨터 프로그램으로 제어, 데이터를 확인하였다.

I-V 특성뿐만 아니라 벌크이종접합 유기태양전지의 흡광과 효과적인 전하 이동을 분석하기 위해 UV-Vis spectroscopy (Scinco 3100)와 PL spectroscopy (Acton 150i, 300i)도 이용하였다. PL 측정 시에는 여기 광원으로 Xenon lamp를 이용하여 파장을 제어하였고, 이로 인한 발광 스펙트럼은 microchannel plate photomultiplier tube (MCP-PMT, Hamamatsu, R3809-U51)를 이용해서 측정하였다.

2. 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 블록공중합체를 이용한 수직 판상형 나노템플레이트의 제조 및 이를 이용한 TiO_2 나노월 제조를 수행하였다. 블록공중합체의 자발적인 자기 조립을 통해 제조한 템플레이트는 잘 제어된 나노구조를 저비용으로 대면적에 제조할 수 있다는 강한 이점을 갖는다. 이러한 나노월의 광전기적 응용을 위해, 일반적으로 쓰이는 실리콘 웨이퍼가 아닌 투명 전극인 ITO/glass에 40 nm 가량의 TiO_2 를 코팅하여 주요 기판으로 선택하였다.

ITO 표면에 TiO_2 를 코팅하는 방법으로 딥코팅을 선택하였다. 이는 원심력이 걸려서 거친 ITO의 표면에 TiO_2 를 골고루 밀착시키기에는 한계가 있는 스핀코팅법을 대체할 수 있는 좋은 방법이다. 광전기적 소자로 사용하려는 ITO와 TiO_2 층이기 때문에, 이들의 계면을 잘 형성하는 것은 기본적으로 갖춰야 하는 중요한 사항이다.

제조한 TiO_2 의 표면이 PS와 PMMA에 같은 정도로 친화적일 수 있도록 OTS-SAM을 통하여 표면 중성화 처리를 수행하였다. OTS는 기존에 사용되던 SAM 물질인 PETS에 비해 반응 시간이 몇 분 단위로 짧아서 단시간 안에 표면 처리를 달성할 수 있었다. 그리고 중성화 처리는 자외선을 통해 각 고분자의 수직 배향 조건에 맞도록 적절하게 제어될 수 있었다. 여기에 PS-*b*-PMMA의 분자량과 용액 농도를 조절하여 스핀 코팅을 통해 고분자 박막을 제조하고, 진공에서의 열처리를 통해 다른 주변 환경이 아닌 오직 기판 표면 조건에 의해서만 나노구조를 만들 수 있도록 하였다.

이러한 제조 과정을 그림 2.1에 도식화하였다. ITO/glass 위에 TiO_2 층을 코팅하고 여기에 OTS-SAM처리와 UV처리로 표면 중성화를 한 것이 2.1(a)이며, 열처리로 상분리를 일으켜 수직 배향 라멜라 구조를 형성한 것이 2.1(b)이다. 기판에 수직 배향된 라멜라는 각각 수직 판상형

구조를 지니는 PS(dark green)와 PMMA(light green)가 서로의 빈자리를 교차하며 채우고 있다. 그리고 자외선과 아세트산 처리로 PMMA의 선택적 제거를 수행한 것이 2.1(c)이며, 이는 잘 만들어진 고분자 나노템플레이트를 나타낸다.

위와 같은 방법으로 제조된 PS 나노템플레이트를 그림 2.2의 SEM 이미지를 통해 관찰하였다. 2.2(a)와 2.2(c)는 3 wt%의 PS(80k)-PMMA(80k) (이하 PS(80)-PMMA(80)) 용액으로 제조한 템플레이트의 top-view와 cross-view이며, 2.2(e)는 4 wt% 용액으로 제조한 템플레이트의 cross-view이다. 마찬가지로 2.2(b)와 2.2(d)는 3 wt%의 PS(50k)-PMMA(47k) (이하 PS(50)-PMMA(47)) 용액으로 제조한 템플레이트의 top-view와 cross-view이며, 2.2(f)는 4 wt%로 농도를 높여 제조한 템플레이트의 cross-view이다.

이 SEM 이미지로부터 수직 배향된 판상형 PS 템플레이트가 잘 형성되었음을 관찰할 수 있다. 2.2(a)-(b)는 나노월 구조의 밝은 부분으로부터 블록공중합체 중 PS 부분이 남아있는 것을, 검은 부분으로부터 PMMA 부분이 선택적으로 제거된 것을 관찰할 수 있다. PS(80)-PMMA(80)는 domain spacing이 ~ 74 nm이고 월 두께는 ~ 44 nm, 월 간격이 ~ 30 nm이다. PS(50)-PMMA(47)은 domain spacing이 ~ 65 nm, 월 두께가 ~ 40 nm, 월 간격이 ~ 25 nm로, 분자량이 더 큰 PS(80)-PMMA(80)보다 작은 나노구조를 만들었음이 확인된다. 2.2(c)-(f)로부터는 수직 배향된 PS가 나노 크기의 공간을 기판 바닥의 TiO_2 까지 형성해주고 있음을 확인할 수 있으며, 그 높이가 3 wt% 용액의 경우에는 ~ 120 nm이고 4 wt% 용액의 경우에는 ~ 160 nm이다. 즉 고분자의 분자량과 용액 농도를 조절함으로써 템플레이트의 나노구조가 잘 제어됨을 확인하였다.

이렇게 제조한 고분자 나노템플레이트를 이용하여 TiO_2 나노월 구조를 제조하였다. TiO_2 가 나노구조 사이로 고르게 침투되는 것이 중요하므로, PS 표면에 약하게 산소 플라즈마를 하여 PS 표면의 습윤성

(wettability)을 높여 주었다.[8] 그리고 즉시 딥코팅을 통하여 고르게 코팅해 주었다.(그림 2.1(d)) PS의 표면을 따라 고르게 코팅된 TiO_2 (orange color)는 수직 판상형 템플레이트 사이뿐만 아니라 위로 형성되는 상부층을 동반하는데, 이 상부층은 CF_4 에칭을 통해 제거되었다.(그림 2.1(e)) 마지막으로 하소(calcination) 과정을 통해 PS 나노템플레이트를 제거하며 동시에 TiO_2 를 결정화시켰다.(그림 2.1(f))

실험 과정에서 하소 과정과 TiO_2 상부층의 에칭은 어느 쪽을 먼저 하든 큰 차이가 없는 나노구조를 보여주었다. 다시 말해, TiO_2 의 결정화 및 고분자 템플레이트의 제거를 먼저 하고 나서 TiO_2 상부층을 제거해도 나노구조에는 문제가 없다는 것이다. 하지만 Ti 화합물을 CF_4 로 에칭하는 경우 표면에 부산물로 TiF_4 가 생성된다.[9-10] TiF_4 는 248 °C의 끓는점을 가져 하소와 함께 제거가 용이하다. 따라서 하소를 CF_4 에칭보다 뒤에 함으로써, 나노구조의 차이를 만들지 않으면서 불필요한 불순물의 제거를 함께 수행할 수 있었다. 더불어 TiO_2 가 결정화되고 밀집되기 전에 에칭이 더 용이할 것으로 생각되는데, 이러한 조건도 하소를 뒤에 하는 것이 더 좋을 것임을 뒷받침한다.

앞서 제조한 수직 정렬된 판상형 나노템플레이트를 이용해 잘 만들어진 TiO_2 나노월을 제조하였고 이를 그림 2.3 및 그림 2.4에 실었다. 그림 2.3은 3 wt% 고분자 용액으로부터 유도된 TiO_2 나노월들이다. 그림 2.3(a),(c)는 PS(80)-PMMA(80)로부터 제조된 템플레이트(그림 2.2(a),(c))로 제조한 것이고, 그림 2.3(b),(d)는 PS(50)-PMMA(47)로부터 제조된 템플레이트(그림 2.2(b),(d))로 제조한 것이다. 마찬가지로, 그림 2.4는 4 wt% 고분자 용액으로부터 제조한 TiO_2 나노월들이며, 2.4(a)-(d)의 배열 순서는 그림 2.3과 같다.

그림 2.3(a),(b) 및 그림 2.4(a),(b)로부터 기판에 수직 정렬된 TiO_2 나노월 구조를 top-view로 관찰할 수 있다. 밝은 부분이 TiO_2 나노월이며, 어두운 부분이 PS 템플레이트가 있던 자리이다. 그림 2.2에서 보았던 PS 템플레이트에서 정확히 역상의 모습을 한 것을 볼 수 있다.

PS(80)-PMMA(80)로부터 제조된 나노월은 domain spacing이 ~ 75 nm, 월 두께가 ~ 33 nm, 월 간격이 ~ 42 nm이다. PS(50)-PMMA(47)로부터 제조된 나노월의 경우, domain spacing이 ~ 64 nm, 월 두께가 ~ 29 nm, 월 간격이 ~ 35 nm로 관찰되었다. 앞의 그림 2.2에서 관찰한 템플레이트의 나노구조와 domain spacing이 거의 유사하며, 월 두께와 폭 너비가 반전된 값에 가깝다. TiO_2 나노월의 두께가 PS 템플레이트의 폭 너비보다 다소 크게 관찰된 것은, SEM을 위한 시편을 제작할 때 수행했던 Pt 스퍼터링으로 인한 두께 변화 때문인 것으로 보인다. 이를 고려했을 때 전반적으로 고분자 템플레이트로부터 나노구조가 잘 전사되었음을 알 수 있다. 한편, 4 wt% 용액을 이용했을 때 나노월이 다소 기울어져 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 월의 높이가 월의 두께에 비해 상대적으로 높아지면서 발생한 현상으로 보인다.

그림 2.3(c).(d) 및 그림 2.4(c).(d)에서는 TiO_2 나노월의 높이를 확인할 수 있다. 확대 이미지를 통해 관찰했을 때, 3 wt% 고분자 용액을 썼을 때 PS(80)-PMMA(80)은 ~ 56 nm, PS(50)-PMMA(47)은 ~ 57 nm 정도로 유사한 높이의 TiO_2 나노월을 유도한 것으로 관찰되었다. 또한 4 wt% 용액의 경우에는 각각 ~ 72 nm, ~ 74 nm의 TiO_2 나노월을 형성하였다. 종합적으로 봤을 때 원래의 템플레이트의 높이에 비해 약 절반가량으로 줄어들었는데, 이는 전구체로부터 이탈기가 빠져나가면서, 또는 무정형(amorphous)의 TiO_2 가 anatase형으로 결정화되면서 ‘densification’을 이룬 것이 하나의 이유가 될 것이다. 또한, CF_4 에칭 시 상부층 뿐만 아니라 나노월까지 에칭이 되었을 수도 있을 것이다. 이처럼 에칭으로 인한 높이의 손실을 막기 위해서는 코팅 과정에서 TiO_2 상부층이 생성되지 않도록 실험 조건을 탐색해볼 필요가 있다.

그림 2.5는 TTIP 졸 농도에 따른 TiO_2 나노월 및 상부층의 하소 과정 후 cross-view SEM 이미지이다. 이는 TiO_2 나노월의 변화만을 살펴는 것이므로 실리콘 기판 위에서 제작한 템플레이트를 사용하였다. 2.5(a)에서 2.5(c)로 갈수록 사용한 졸의 농도를 줄였다. 졸의 농도가 줄

수록 상부층의 두께가 아주 조금씩 줄어드는 것을 볼 수 있으나, 동시에 상부층 아래의 나노구조도 함께 무너지는 것이 관찰되었다.

TiO₂ 상부층을 줄일 수 있는 한 가지 방법으로 TTIP 졸의 농도를 바꾸어 보았지만 이러한 방법으로는 좋은 효과를 볼 수 없었다. 만일 졸이 코팅되는 원리가 모세관 현상처럼, 나노구조 사이의 좁은 틈으로 파고 들어가는 것이었다면, 위에 잔존하는 TiO₂ 상부층이 사라졌을 수도 있다. 하지만 실험 결과로 미루어볼 때, 이는 모세관 현상보다는 PS 표면과의 친화성에 의해서 PS의 표면에 균일하게 코팅되는 것으로 보인다. 따라서 만일 TiO₂ 상부층의 생성을 방지하려 한다면 졸 농도의 변화가 아닌 다른 방법을 모색해볼 필요가 있겠다.

이렇게 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 나노필의 결정성을 확인하기 위해 XRD 그래프를 얻었고 이를 그림 2.6에 도시하였다. XRD는 ITO/glass 위에 TiO₂를 제조한 샘플로 측정되었다. 그림에서 나타나는 25° 및 38°에서의 피크는 anatase형의 TiO₂ 결정에서 나타나는 피크이다.[11] 나머지 피크들은 TiO₂ 아래에 위치한 ITO의 결정에서 나타나는 피크이다. 이를 통해 실험상에서 얻어진 TiO₂는 의도하였던 바대로 anatase형을 잘 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

ITO 위의 TiO₂ 층은 그 위에 전자 주개 물질 - 전자 받개 물질로 이루어진 활성층을 깔아주게 될 경우, 안정성이 뛰어난 역구조 태양전지의 좋은 hole blocking layer가 된다. 앞에서 제조한 것과 같은 ITO/glass 위의 TiO₂ 나노전극을 적용하여 우리는 잘 제어된 나노구조 계면을 갖는 역구조 벌크-이종접합 폴리머 태양전지를 제조하였다. 이러한 태양전지를 나노필 TiO₂ 전극으로부터 제조하는 모식도를 그림 2.7에서 확인할 수 있다.

우선 TiO₂의 나노구조가 태양 전지의 성능에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 아무런 나노구조가 없는 TiO₂ 박막을 코팅한 ITO/glass 기판 (bilayer 샘플)을 레퍼런스로 함께 제조하였다. bilayer 샘플은 고분자 나노템플레이트를 제조할 때와 같이 우선 40 nm 가량의 균일한 박막을 코

팅하였다. 그리고 코팅된 TiO_2 의 총량을 나노월이 있는 소자에서와 유사하게 맞추기 위해, 이 위에 TiO_2 나노월을 제조할 때와 같은 0.8 M 용액을 재차 딥코팅하고 하소하였다.

졸 용액을 이용한 TiO_2 의 박막 코팅 시에는 용액의 농도, 스핀코팅의 경우 rpm, 딥코팅의 경우 인출속도 등을 조절하면 박막의 두께를 쉽게 조절할 수가 있다 [12]. 따라서 처음부터 40 nm의 TiO_2 를 형성하는 0.9 M보다 진한 졸 용액을 사용했다면 손쉽게 TiO_2 박막의 두께를 증가시킬 수도 있었을 것이다. 하지만 졸 용액의 농도를 바꾸게 되면, 젤화되어 형성된 세라믹 필름의 거칠기 등 morphology도 동시에 변하게 된다 [12, 13]. 즉, 코팅된 TiO_2 의 morphology 구성까지 일치하는 레퍼런스 샘플을 위해서는 이처럼 두 번의 단계에 걸친 졸의 코팅은 필수적인 선택이었다.

활성층을 이루는 p-type 고분자로는 P3HT, n-type 물질로는 PCBM이 사용되었다. DCB에 녹인 P3HT:PCBM 용액을 글러브 박스 안에서 제조하였고, P3HT가 잘 녹도록 하기 위해 60 °C의 핫플레이트에서 하룻밤동안 교반시켰다. 그리고 제대로 녹지 않은 P3HT:PCBM을 걸러내기 위해 시린지 필터를 이용해 여과하였다. 그리고 글러브 박스 안에서 스핀코팅하여 TiO_2 나노월 위에 활성층을 형성하였다.

그림 2.8은 PS(50)-PMMA(47)로부터 제조된 TiO_2 나노월 위에 P3HT:PCBM을 코팅하고 열처리한 후의 SEM 이미지이다. Inset으로 들어간 확대 이미지를 통해 각 층의 구조를 더욱 상세하게 확인할 수 있다. 위로 쌓인 P3HT:PCBM 층의 두께는 약 160 nm 정도이며, TiO_2 나노월 사이로 P3HT:PCBM이 골고루 침투된 것을 볼 수 있다. PS(50)-PMMA(47)로부터 제조한 나노월이 PS(80)-PMMA(80)으로부터 제조한 나노월보다 폭이 더 작으므로, 전자의 침투가 잘 이루어진 것을 통해 후자도 잘 이루어졌을 것임을 함께 확인할 수 있다.

1:1로 블렌딩 된 P3HT와 PCBM은 일정 온도 이상(~120 °C)으로 열처리 시 P3HT의 결정화와 두 층의 상분리로 벌크-이종접합 계면을 형

성한다.[14] 이는 태양전지의 활성층 안에서 전자 주개와 받개 물질 사이에 매우 넓고 촘촘한 계면을 형성함으로써 생성된 엑시톤의 빠른 분리가 가능케 한다. 그리고 이러한 엑시톤의 빠른 분리는 높은 전지 성능으로 이어진다. 상분리를 위한 150 °C에서의 annealing 처리는 활성층 위의 층이 모두 증착된 이후 (post-annealing)에 하였는데, 이에 관한 논의는 차후에 하기로 한다. 그림 2.8은 열처리까지 마친 후의 구조를 확인하기 위한 것이었기 때문에 별도로 활성층 코팅 직후에 열처리를 한 것이다.

활성층에서 형성된 엑시톤에서 분리되어 나온 전자는 역구조 태양전지의 경우 cathode인 ITO 쪽으로 이동하게 된다. 이 전자가 ITO까지 잘 도착하기 위해서는 PCBM을 지나 중간에 만나게 되는 TiO_2 를 원활하게 통과하는 것이 매우 중요하다. 따라서 활성층과 TiO_2 의 계면을 잘 제어하는 것은 태양전지의 효율에 직접적으로 영향을 끼치게 되는 부분이다.

활성층과 TiO_2 의 계면을 잘 형성하려면 활성층과 TiO_2 가 충분히 잘 밀착되어 있어야만 한다. 그러기 위해서는 활성층 물질이 나노구조 안으로 제대로 침투되는 것이 중요하다. 하지만 우리가 제조한 나노구조는 수십 nm 단위로 폭이 매우 작다. 함께 섞인 PCBM이 침투를 더 용이하게 만들어 주기는 하나, 아무래도 크기가 큰 고분자인 P3HT가 일반 단분자만큼 잘 침투되지는 못한다. 따라서 활성층 물질의 원활한 infiltration을 위해 극성이 상대적으로 강해서 TiO_2 와 친화력이 더 좋은 DCB를 chlorobenzene 대신 용매로 사용하였고[15-16], 결과적으로 좋은 infiltration을 얻었음을 그림 2.8을 통해 다시금 확인할 수 있다.

그 위에 역구조 태양전지의 성능을 향상시키는 hole transporting layer로, 적절한 밴드레벨을 갖는 MoO_3 가 5 nm 추가적으로 증착되었다. 그리고 상부 전극으로 Au를 50 nm 증착하고, 150 °C에서 30분간 열처리하여 태양전지 소자를 완성하였다.

활성층의 상분리와 P3HT의 결정화를 위한 열처리는 활성층 코팅 직후 (pre-annealing) 혹은 활성층 위의 층이 모두 증착된 이후 (post-annealing)에 이루어질 수 있다. 결과적으로는 post-annealing을

하였을 때 더 좋은 성능을 내는 것으로 확인되었는데, 이는 post-annealing이 P3HT:PCBM의 벌크-이종접합 계면뿐만 아니라, 활성층과 MoO₃의 계면 및 MoO₃와 Au의 계면에도 긍정적인 영향을 미쳤기 때문이다.[17] 태양전지에서 각 층간의 계면은 전자 및 정공이 전달되는 데에 큰 영향을 미치기 때문에, 이 계면을 잘 형성해주는 것이 아주 중요한 일이다.

TiO₂층 위에 코팅된 P3HT의 흡광을 UV-Vis spectroscopy를 이용하여 분석하였고, 그 결과는 그림 2.9(a)과 같다. 나노구조가 없는 bilayer 샘플을 bilayer, PS(80)-PMMA(80)로부터 유도되어 나노월 구조의 디멘전이 큰 (large) 샘플을 L, PS(50)-PMMA(47)로부터 유도되어 나노월 구조의 디멘전이 작은 (small) 샘플을 S라고 명명하였다. 그리고 각 고분자 용액의 농도(3 wt%, 4 wt%)를 알파벳 뒤에 붙여 총 네 가지 종류에 이름을 붙였다. 측정 시 baseline을 ITO/glass로 잡았으며, 나노구조가 없는 TiO₂ 전극에 활성층을 코팅하지 않은 시편도 측정하여 함께 비교하였다.

TiO₂층은 380 nm와 600 nm 부근에서 넓은 피크를 보였으며, 300 nm 근방에서 강한 흡광을 보였다. TiO₂ 전극 위에 P3HT:PCBM을 코팅한 bilayer, L3, L4, S3, S4의 경우에는 510 nm 근방에서 가장 뚜렷한 흡광을 나타냈고, ~540 nm 및 ~600 nm 부근에서 작은 피크를 나타내며 역시 300 nm 근방에서 강한 흡광을 보였다. 따라서 여기서 나타나는 ~600 nm의 피크와 ~300 nm의 강한 흡광은 TiO₂에 의한 흡광이며, 510 nm 부근이 P3HT에 의한 흡광임을 알 수 있다. 이 파장에서의 흡광량은 모두 비슷하게 관찰되었으며, TiO₂ 나노월의 높이가 높을수록 소량 감소하는 경향을 보였다.

활성층에 존재하는 P3HT의 양은 흡광량을 결정하며, 이는 곧 분리되는 엑시톤의 양, 그리고 전지의 효율과 직결된다. 510 nm 근방에서 발견되는 P3HT의 주요 흡광 피크는 P3HT가 전도성을 나타내는 고분자로서 π - π 전이를 나타내기 때문에 발생한다.[18] 이 파장에서 모든 샘플이 거

의 비슷한 두께를 보여줌으로써, bilayer 샘플과 나노월 샘플에 코팅된 P3HT의 두께가 거의 일정함을 확인할 수 있었다. 나노월의 높이가 높을수록 흡광량이 미량 감소하는 것은, 높이가 높을수록 코팅된 P3HT가 안으로 침투되는 양이 많아지고 따라서 상부에 존재하는 균일한 두께의 P3HT의 양이 미량이나마 줄어들기 때문인 것으로 생각된다.

그림 2.9(b)는 위의 샘플들의 PL 스펙트럼을 나타낸다. 마찬가지로 샘플들에 L3, L4, S3, L4로 명명하였고, 이들이 모두 비슷한 발광 세기를 나타내는 것이 그래프 상에서 관찰되었다.

PL은 빛을 받아 생성된 엑시톤이 소멸되면서 내는 빛을 관측하는 것이다. 즉, 이것은 전자와 정공으로 제대로 분리가 되어 전류를 만들지 못한 엑시톤의 양을 측정할 수 있는 수단이 된다. 따라서 엑시톤의 분리가 잘 이루어질수록 PL 세기는 감소할 것이며, 이는 태양전지의 성능에도 영향을 주게 된다.

그림 2.9(b)를 봤을 때, 나노구조의 유무와 변화에 따른 P3HT:PCBM 소자의 PL 세기는 유의미한 차이를 보이지 않았다. 다만 전반적으로 PL 세기가 매우 낮기 때문에 곡선이 거칠어 보이게 표현되었다. 이처럼 낮은 세기의 PL 값으로 미루어 보아, 엑시톤의 분리는 모든 나노구조에 걸쳐서 비슷하게 이루어진 것으로 생각된다.

이러한 층 위에 MoO_3 와 Au 전극을 증착함으로써 다양한 나노구조를 가진 벌크-이종접합 태양전지 소자를 제조하였다. 제조한 태양전지의 에너지 다이어그램은 그림 2.10과 같다. 활성층의 donor 물질인 P3HT는 태양광을 흡수하여 엑시톤을 형성하게 된다. 이렇게 생성된 엑시톤은 P3HT와 PCBM의 벌크-이종접합 계면을 만났을 때 전자와 정공으로 분리되는데, 분리된 전자와 정공은 각각 ITO 전극과 Au 전극 쪽으로 흘러감으로써 전류를 형성한다.

그림 2.11은 이러한 전지 소자로부터 성능을 측정한 결과다. 2.11(b)와 같이, 아무 나노구조가 없는 bilayer cell에 비교했을 때 L3은 ~470 %, L4는 ~510 %, S3은 ~340 %, 그리고 S4는 ~380% 으로 성능이 향상됨을

보였다. 또한 J_{sc} 를 관찰했을 때, bilayer에서만 상대적으로 유의미하게 작은 값이 측정되는 것으로 확인하였다.

이러한 태양전지의 성능 향상은 기본적으로 TiO_2 의 나노구조에 의한 표면적 증대에 의해서 야기된 것으로 보인다. 역구조 벌크-이종접합 태양전지의 경우, 활성층에서 생성된 엑시톤으로부터 분리되어 나온 전자가 cathode (ITO) 쪽으로 흐르게 된다. 이 때 활성층과 TiO_2 의 계면에 도달하여 TiO_2 로 통과한 전자만이 전지의 전류를 형성할 수 있다. 따라서 계면의 표면적이 넓어지게 되면, 전자가 잘 통과할 확률을 늘리는 효과를 주게 된다.

태양전지에서 J_{sc} 값이 작아지는 것은 생성된 전자와 정공이 얼마나 효과적으로 전지 외부로 공급되는가에 관한 지표이다. 앞에서 관찰한 PL 결과에 의하면 P3HT:PCBM의 활성층에서 생성된 엑시톤은 거의 비슷하게 잘 분리되었음을 확인하였다. 따라서 bilayer 소자에서 작게 측정된 J_{sc} 값은, 이미 분리되어서 나온 전자와 정공이 유독 bilayer 소자에서만 덜 전달되었다는 것을 의미한다. 이것은 즉 TiO_2 의 계면의 넓이가 나노월 TiO_2 에 비해 좁기 때문에 발생한 결과일 것이다.

이러한 태양전지의 구체적인 성능 향상의 양을 나노월의 구조 및 크기를 통해 정량적으로 생각해 볼 수 있겠다. bilayer에 비교했을 때 TiO_2 나노월-활성층 계면이 가지는 비율, 즉 우리가 ‘표면적비’라고 명명하는 값을, 나노월 모형의 domain spacing, 월 두께, 월 높이 등의 값에 의해 정의할 수 있다. 나노월 구조가 평평한 상부를 가지는 것으로, 그리고 한 grain 안에서의 표면적 증가량을 비교하는 것으로 구조를 단순화하면, 표면적비는 아래와 같이 수식화된다.

$$\begin{aligned} \text{표면적비}(\%) &= \frac{\text{나노월의 표면적}}{\text{bilayer의 표면적}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{domain spacing} + 2(\text{월 높이})}{\text{domain spacing}} \times 100\% \end{aligned}$$

이 수식에 따르면, 표면적비는 오직 domain spacing과 나노월의 높이에 의해서만 결정되는 것으로 단순화할 수 있다. 또한 표면적비는 domain spacing이 커질수록 작아지고 월 높이가 높아질수록 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 계산에 따른 표면적비는 L3은 276%, S3은 309%, L4는 292%, S4는 328%로 나타난다.

이러한 맥락에서 보았을 때, 같은 domain spacing일 때 나노구조의 높이가 높아질수록 효율이 증가하는 경향은 잘 관찰할 수 있었다. 그리고 위의 모형으로부터 예상되는 효율의 증가량은 충분히 확보된 것을 볼 수 있었다. 한편으로, domain spacing이 작은 S3과 S4의 경우 L3과 L4보다 높은 효율을 보일 것으로 생각됐지만 실제 측정값은 그렇지 않았다. 이처럼 domain spacing이 작은 경우에 실제 측정값이 작은 것은, 작은 나노사이즈 안에서 P3HT가 bilayer에서에 대비했을 때 온전히 결정화를 이루지 못하기 때문으로 추정된다. 실제로 PCBM과 같은 packing을 도와주는 단분자가 없는 P3HT-TiO₂ 유-무기 하이브리드 태양전지의 경우, crystallization이 충분하게 되지 않아 성능에 좋은 영향을 주지 못하는 사례가 보고된 바 있다.[19] 이로 인해 S 소자의 경우에는 L 소자에 비해 활성층의 벌크-이종접합 부분이 나노월의 상부에 위치하게 되며, 이는 TiO₂ 계면의 증가 효과를 다소 감소시키는 효과가 있을 것이다.

하지만 전체적으로는 유의미한 효율 증가를 나타내는 것을 보아 crystallization의 감소 효과를 표면적의 증대 효과가 좀 더 압도하는 것으로 보인다. 따라서, 우리가 제조한 나노사이즈 단위로 조절된 나노월 구조로부터 태양전지의 성능을 유의미하게 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

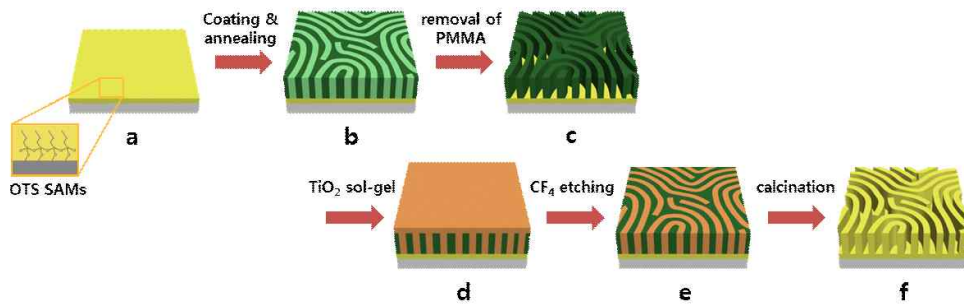


그림 2.1. ITO/glass 기판 위에 수직 배향된 블록공중합체 박막을 이용한 TiO_2 나노윙 제조 모식도

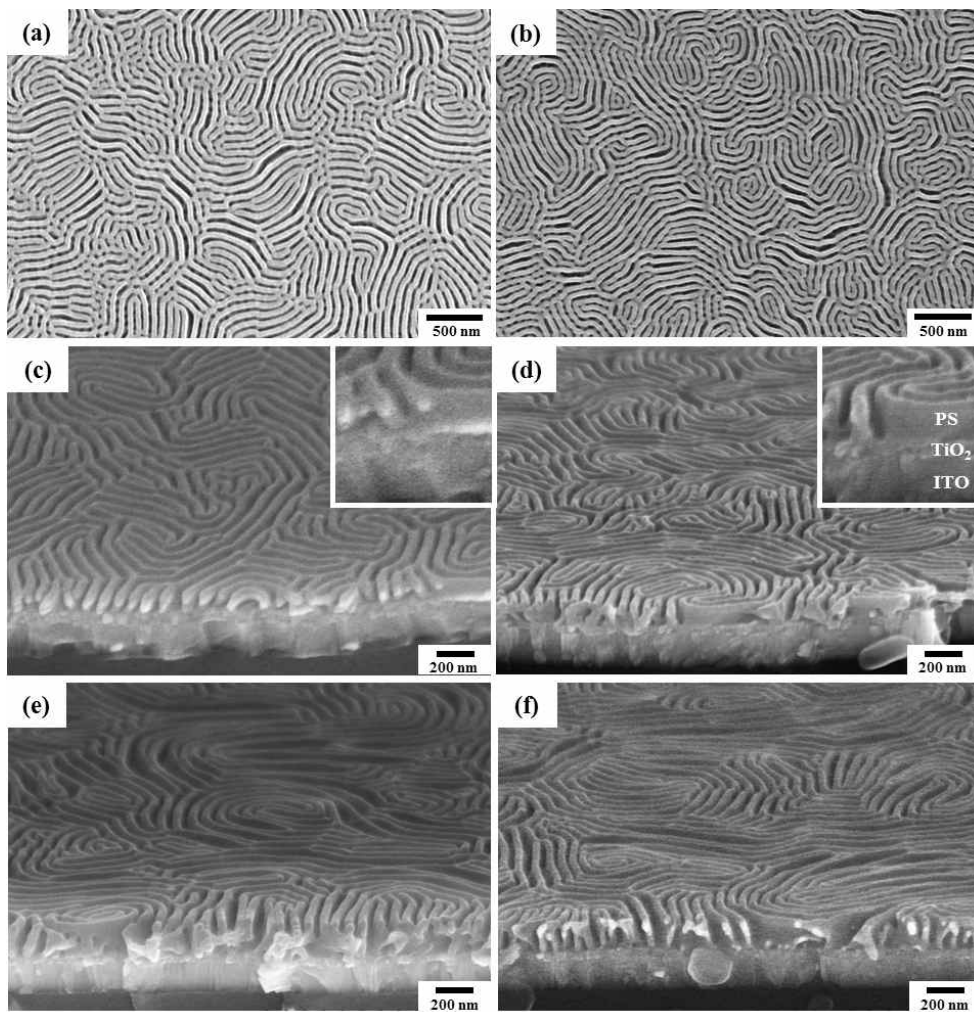


그림 2.2. 수직 판상형 구조의 고분자 나노템플레이트 SEM 이미지:

(a), (c) PS(80)-PMMA(80), 3 wt% 용액, (e) 4 wt% 용액;
 (b), (d) PS(50)-PMMA(47), 3 wt% 용액, (f) 4 wt% 용액.

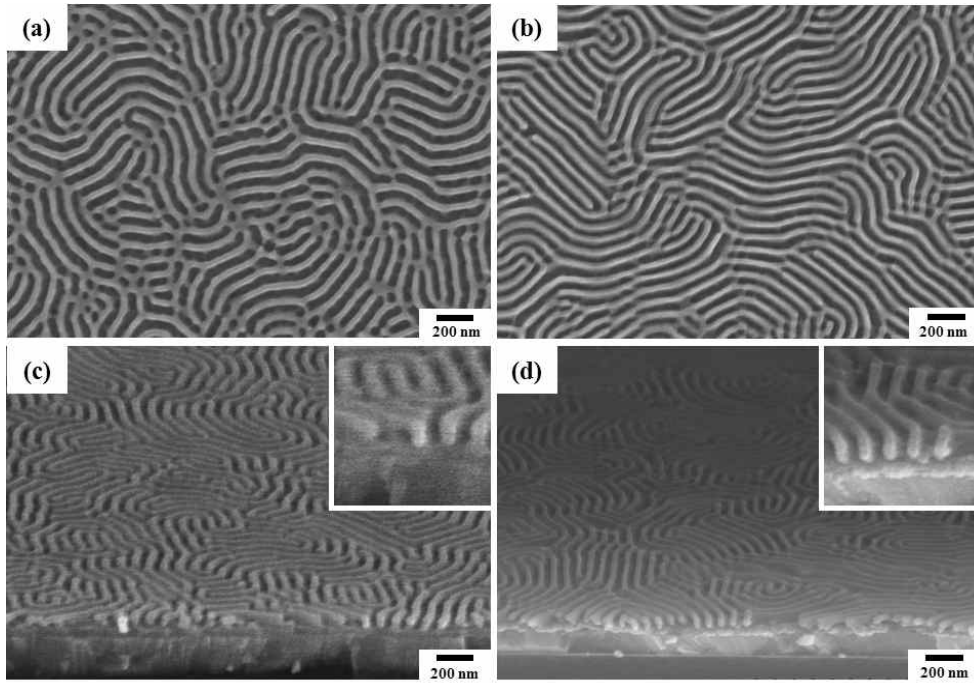


그림 2.3. 3 wt% 고분자 용액으로 제조된 수직 판상형 나노템플레이트로부터 유도한 TiO₂ 나노월의 top-view 및 cross-view SEM 이미지:

(a), (c) PS(80)-PMMA(80); (b), (d) PS(50)-PMMA(47).

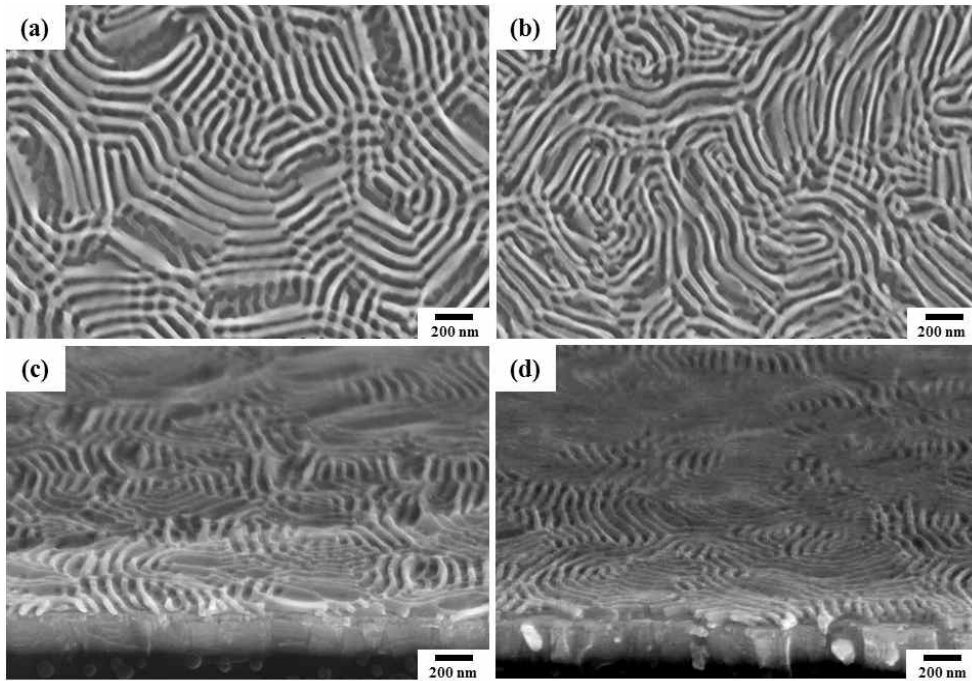


그림 2.4. 4 wt% 고분자 용액으로 제조된 수직 판상형 나노템플레이트로부터 유도한 TiO₂ 나노월의 top-view 및 cross-view SEM 이미지:

(a), (c) PS(80)-PMMA(80); (b), (d) PS(50)-PMMA(47).

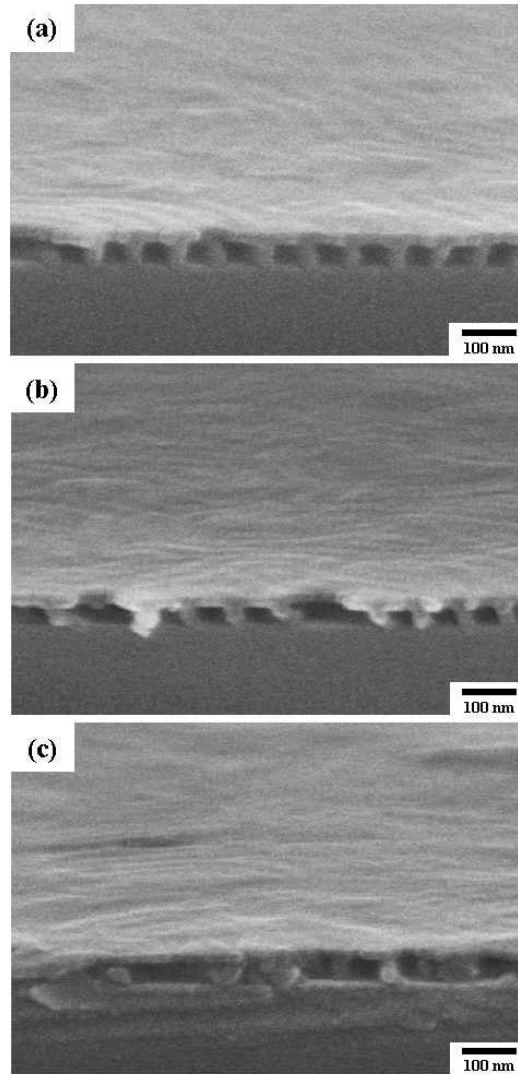


그림 2.5. 하소 후의 나노윌 TiO_2 와 상부층의 구조를 TTIP 졸 농도에 따라 관찰한 cross-view SEM 이미지. (Si 위에 제조.)
 (a) 0.8 M, (b) 0.7 M, (c) 0.6 M.

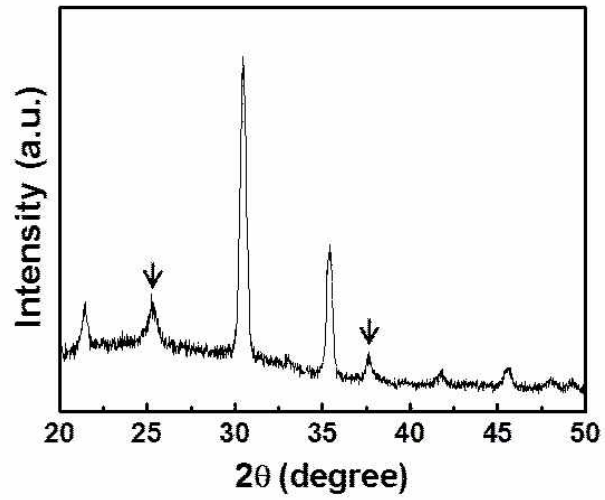


그림 2.6. ITO기판 위에 제조한 TiO_2 의 XRD 패턴.

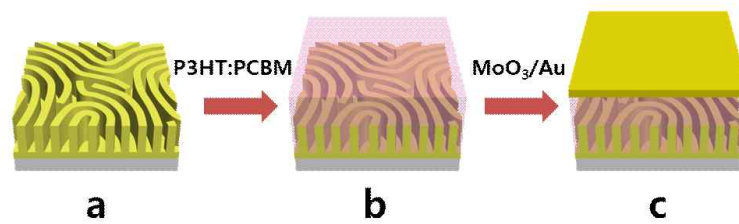


그림 2.7. PS-PMMA 템플레이트로부터 제조된 TiO_2 나노윙 전극을 이용하여 태양전지 소자를 제조하는 모식도.

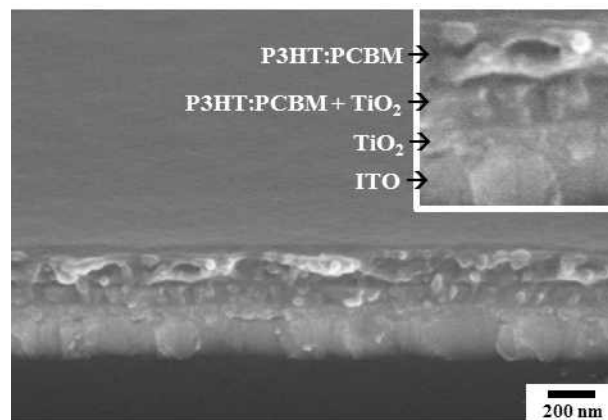


그림 2.8. PS(50k)-PMMA(47k) 템플레이트로부터 제조된 TiO₂ 나노월 전극에 P3HT:PCBM을 코팅한 기관의 cross-view SEM 이미지.

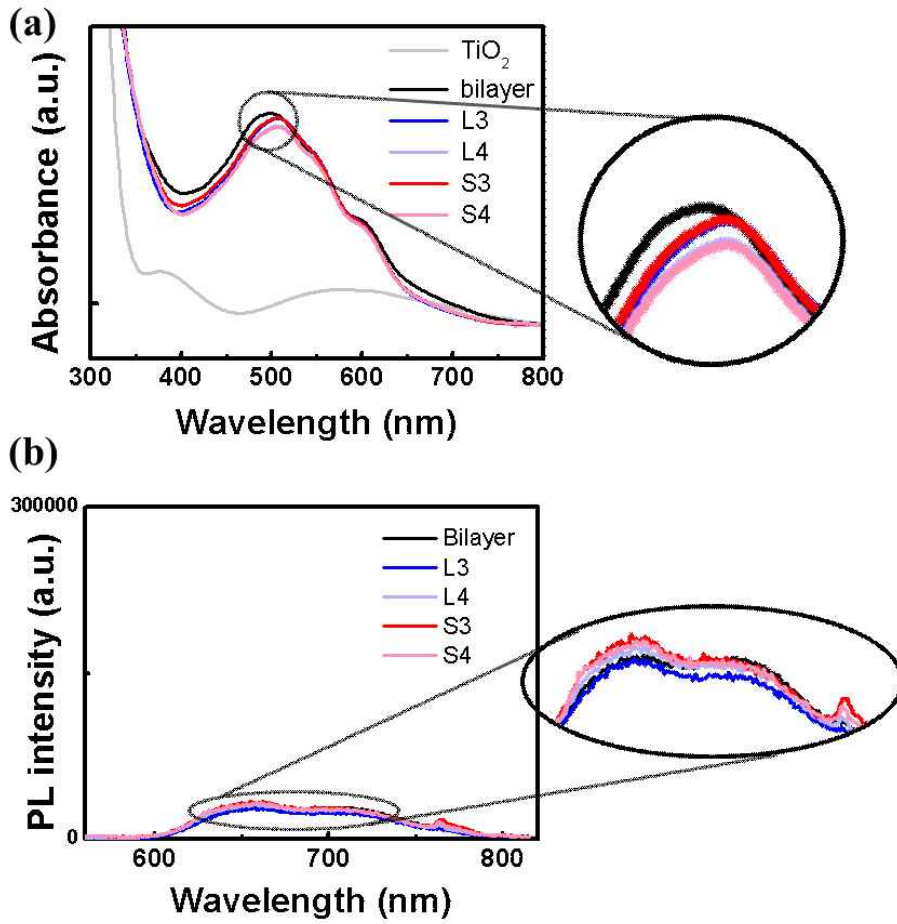


그림 2.9. 다양한 크기의 TiO_2 나노윌 전극 위에 P3HT:PCBM을 코팅하고 150 °C에서 30분간 열처리한 기판의 (a) UV-Vis spectra 및 확대 이미지와 (b) PL spectra 및 확대 이미지. ‘ TiO_2 ’는 P3HT:PCBM을 코팅하지 않은 TiO_2 HBL/ITO/glass를 의미한다.

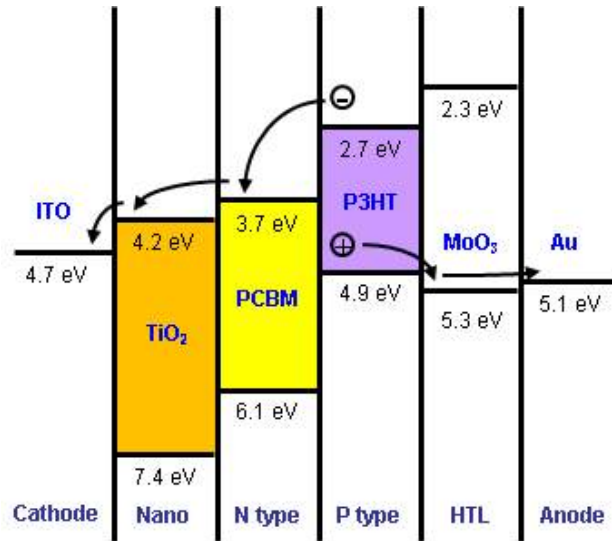
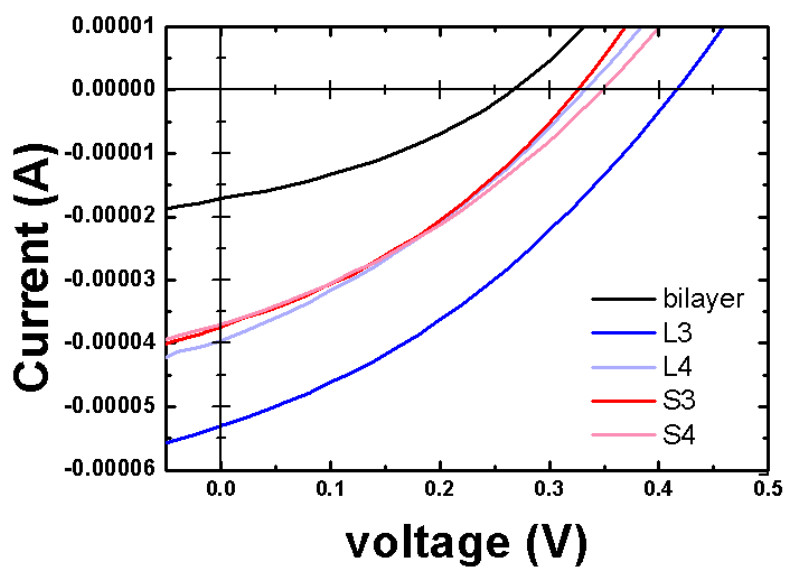


그림 2.10. P3HT:PCBM으로 구성된 벌크-이종접합 나노구조 태양전지의 에너지 다이어그램.

(a)



(b)

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
Bilayer	0.875	0.267	0.347	0.0810
80k-80k, 3 wt% (L3)	2.71	0.416	0.340	0.382
80k-80k, 4 wt% (L4)	2.90	0.405	0.355	0.417
50k-47k, 3 wt% (S3)	2.20	0.414	0.305	0.277
50k-47k, 4 wt% (S4)	2.45	0.397	0.314	0.305

그림 2.11. 제조한 태양전지의 (a) I-V plots 및 (b) 성능 데이터.

2. 4. 결론

본 연구에서는 블록공중합체 PS-*b*-PMMA를 사용하여 판상형 고분자 나노템플레이트를 만들고, 이를 이용해 수직 배향된 TiO₂ 나노월을 제조하였다. 고분자를 코팅하기에 앞서 고분자 나노구조의 수직 배향을 위하여 OTS를 이용해 SAM 박막을 제조하여 기판의 표면을 제어해 주었다. 표면에너지가 잘 제어된 기판 위에 고분자 용액을 코팅하여 수직 배향시키고, PMMA 블록의 선택적 제거를 통해 수직 배향된 PS 나노템플레이트를 구현하였다. PS 템플레이트의 나노구조는 PS-*b*-PMMA의 분자량과 고분자 용액의 농도를 조절함으로써 손쉽게 제어될 수 있었다.

이렇게 제조된 다양한 나노구조의 템플레이트에 TiO₂를 졸-겔법으로 코팅하였다. 졸-겔법으로 코팅한 TiO₂는 템플레이트의 표면을 따라 균일하게 코팅되었고, 수반되는 TiO₂ 상부층을 CF₄ 에칭을 통해 제거한 후 열처리를 해 줌으로써 수직으로 잘 정렬된 TiO₂ 나노월을 구현할 수 있었다. 이는 나노템플레이트의 구조가 잘 제어되었던 것에 따라서 결과적으로 TiO₂ 나노월의 두께와 간격, 그리고 높이도 잘 조절될 수 있었다. 이렇게 제조된 TiO₂ 나노월이 태양전지의 성능에 좋은 anatase형 결정 구조를 가지는 것을 확인하였다.

위와 같이 제조된 TiO₂ 나노월 전극에 P3HT:PCBM 활성층을 코팅하여 벌크-이종접합 유기태양전지에 적용하였고, TiO₂ 나노월의 구조에 따른 태양전지의 성능을 측정하였다. 태양전지의 효율은 나노구조에 따라서 유의미하게 향상이 있는 것을 확인하였고, 이것이 주로 J_{sc}의 향상에 의한 것임을 알 수 있었다. UV-vis spectroscopy 및 PL spectroscopy를 측정하였고 이들의 결과를 태양전지의 성능과 종합해 봤을 때, TiO₂의 표면적이 향상됨으로써 엑시톤에서 분리된 전자와 정공의 손실이 감소하여 전지의 효율이 증가된 것으로 볼 수 있었다.

이처럼 블록공중합체 나노템플레이트를 적용하여 제조한 TiO₂ 나노월

전극의 광전기적 응용 가능성을 확인해볼 수 있었다. 이러한 방식으로 제조한 나노월을 통해 여러 다른 소자에도 응용해볼 수 있을 것이며, 본 연구에서 적용했던 것처럼 유기태양전지의 성능을 더욱 향상시켜 상대적으로 저렴하고 효율이 높은 태양전지를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 5. 참고문헌

- [1] Chen, P.-L.; Kuo, C.-T.; Tsai, T.-G.; Wu, B.-W.; Hsu, C.-C. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2796.
- [2] Li, F.; Zhang, L.; Metzger, R. M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2470.
- [3] Wu, J.-J.; Yu, C.-C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3377.
- [4] Varghese, B.; Reddy, M. V.; Yanwu, Z.; Lit, C. S.; Hoong, T. C.; Rao, G. V. S.; Chowdari, B. V. R.; Wee, A. T. S.; Lim, C. T.; Sow, C.-H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3360.
- [5] Takahashi, H.; Sakamoto, T.; Okada, H. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 113529.
- [6] Nakanishi, S.; Tanaka, T.; Saji, Y.; Tsuji, E.; Fukushima, S.; Fukami, K.; Nagai, T.; Nakamura, R.; Imanishi, A.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3934.
- [7] Gu1, X.; Liu, Z.; Gunkel, I.; Chourou, S. T.; Hong, S. W.; Olynick, D. L.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5688-5694.
- [8] Guruvenket, S.; Rao, G. M.; Komath, M.; Raichur, A. M. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *236*, 278.
- [9] Zhang, X.; Jin, M.; Liu, Z.; Nishimoto, S.; Saito, H.; Murakami, T.; Fujishima, A. *Langmuir* **2006**, *22*, 9477.
- [10] Kwon, S. K.; Kwon, K. H.; Kim, B. W.; Park, J. M.; Yoo, S. W.; Park, K. S.; Bae, Y. K.; Kim, B. W. *ETRI Journal* **2002**, *24*, 211.
- [11] Nian, J.-N.; Teng, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4193.
- [12] Ohya, Y.; Saiki, H.; Tanaka, T.; Takahashi, Y. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *4*, 825.
- [13] Liang, Z.; Zhang, Q.; Wiranwetchayan, O.; Xi, J.; Yang, Z.; Park, K.; Li, C.; Cao, G. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2194.

- [14] Zhao, J.; Swinnen, A.; Assche, G. V.; Manca, J.; Vanderzande, D.; Mele, B. V. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1587.
- [15] Olson, D. C.; Lee, Y.-J.; White, M. S.; Kopidakis, N.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Voigt, J. A.; Hsu, J. W. P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16640.
- [16] Mor, G. K.; Kim, S.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Basham, J.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2009**, *12*, 4250.
- [17] Kim, H. J.; So, W.-W.; Moon, S.-J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 581.
- [18] Neyshadt, S.; Kalina, M.; Frey, G. L. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2541.
- [19] Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *23*, 4533.

Abstract

Perpendicularly Oriented TiO₂ Nanowalls by Block Copolymer Nanostructures for Inverted Solar Cells

Seonmi Ku

Department of Chemistry

The Graduate School

Seoul National University

An inorganic semiconductor material, TiO₂, has been consistently studied due to its unique properties like the semiconductor property, transparency, stability and processibility. As a thin film onto certain substrates, it is widely applicable for many photoelectronic applications such as OLEDs, sensors, and solar cells. For their great performance, well-controlling of the interface of the thin film in nano-scale is really necessary. But there are some troubles of high price, difficulty in processing, making in large-area, and so on.

In this study, we fabricated polymer nanotemplates based on the self-assembly of block copolymer, PS-*b*-PMMA. And, we also applied these nanostructure as a template for 2D nanowall-structured TiO₂ perpendicularly oriented to ITO/glass substrate. For the vertical alignment of polymer nanostructure, the surface neutralization was achieved by self-assembled monolayer (SAM) treatment. The

nanostructure of polymer templates were controlled by changing molecular weight and adjusting the concentration of polymer solutions. By sol-gel method, well-controlled TiO₂ nanowall electrodes were fabricated in the guiding of the polymer templates. Furthermore, we applied the TiO₂ nanoelectrodes to inverted type bulk-heterojunction solar cells. By using these well-controlled TiO₂ nanoelectrodes, the solar cell performances were also controlled and notably enhanced comparing to usual bilayer solar cells.

.....

**keywords : Block copolymer, TiO₂, nanowall, sol-gel,
solar cells**

Student Number : 2011-20284